

# **Untersuchung der Eigenschaften von Langasit für Hochtemperaturanwendungen**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von  
MAGISTER MICHAŁ SCHULZ  
aus Żary, Polen

genehmigt von der  
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:  
16. Februar 2007



Die Arbeit wurde am Institut für Metallurgie  
der Technischen Universität Clausthal und  
an der Hochschule Harz im Fachbereich  
Automatisierung und Informatik angefertigt.

Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. Wolfgang Schade
Hauptberichterstatter:	Prof. Dr. Günter Borchardt
Berichterstatter:	Dr. Holger Fritze
	Prof. Dr. Klaus Jacobs



Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorgelegte Arbeit selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe. Ich habe noch keine früheren Promotionsversuche unternommen.

Clausthal-Zellerfeld, den 30. August 2006



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>v</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>Symbole und Formelzeichen</b>	<b>ix</b>
<b>Zusammenfassung</b>	<b>xi</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Stand der Forschung . . . . .	1
1.2 Struktur und Eigenschaften von Langasit . . . . .	3
1.3 Offene Fragen . . . . .	5
1.4 Ziel der Arbeit . . . . .	6
<b>2 Transport im Langasit</b>	<b>9</b>
2.1 Ladungsträger und Transportmechanismen . . . . .	9
2.1.1 Sauerstoff . . . . .	9
2.1.2 Gallium . . . . .	9
2.1.3 Lanthan . . . . .	10
2.1.4 Wasserstoff und Wasser . . . . .	10
2.2 Modelle . . . . .	12
2.2.1 Sauerstofftransport . . . . .	12
2.2.2 Wasserstofftransport . . . . .	16
2.3 Zusammenfassung . . . . .	23
<b>3 Piezoelektrische Eigenschaften</b>	<b>25</b>
3.1 Materialparameter und Symmetrie . . . . .	25
3.1.1 Steifigkeit und Nachgiebigkeit . . . . .	25
3.1.2 Dielektrischer Koeffizient . . . . .	26
3.1.3 Piezoelektrischer Koeffizient . . . . .	26

3.1.4	Symmetrie und Matrixform des Tensors . . . . .	29
3.1.5	Steifigkeit und Nachgiebigkeit . . . . .	31
3.2	Mechanische und elektrische Verluste . . . . .	32
3.2.1	Leitfähigkeit und dielektrischer Koeffizient . . . . .	32
3.2.2	Steifigkeit und Viskosität . . . . .	33
3.2.3	Piezoelektrischer Koeffizient . . . . .	34
3.3	Messmethoden . . . . .	34
3.3.1	Puls-Echo-Verfahren . . . . .	35
3.3.2	Impedanzmessungen . . . . .	37
3.4	Verwendete Schwingungsmodi . . . . .	37
3.4.1	Längenschwingung . . . . .	39
3.4.2	Dickenscherschwungung . . . . .	42
3.4.3	Flächenscherschwungung . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Messungen und Ergebnisse</b>	<b>49</b>
4.1	Diffusionsexperimente . . . . .	50
4.1.1	Sauerstoff . . . . .	50
4.1.2	Galliumdiffusion . . . . .	56
4.1.3	Wasserstoff . . . . .	61
4.2	Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	63
4.2.1	Leitfähigkeit in einer Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre .	66
4.2.2	Leitfähigkeit in einer Wasserstoff-Atmosphäre . . . . .	68
4.2.3	Stabilität des Langasits . . . . .	72
4.2.4	Zusammenfassung . . . . .	74
4.3	Piezoelektrische Eigenschaften . . . . .	75
4.3.1	Puls-Echo-Messungen . . . . .	75
4.3.2	Fit eines physikalischen Modells . . . . .	76
4.3.3	Flächenscherschwungung . . . . .	78
4.3.4	Dickenscherschwungung . . . . .	79
4.3.5	Materialdaten . . . . .	81
4.3.6	Umrechnung der Koeffizienten . . . . .	83
4.3.7	Zusammenfassung . . . . .	85



<b>5 Diskussion</b>	<b>89</b>
5.1 Vergleich der Transportmodelle . . . . .	89
5.1.1 Sauerstofftransport . . . . .	89
5.1.2 Wasser- und Wasserstofftransport . . . . .	89
5.2 Materialkonstanten . . . . .	91
5.2.1 Mechanische Parameter . . . . .	91
5.2.2 Piezoelektrische Parameter . . . . .	93
5.2.3 Temperaturkompensierte Schnitte . . . . .	93
5.3 Schlussfolgerungen und Ausblick . . . . .	96
<b>A Drehung eines Koordinatensystems</b>	<b>99</b>
<b>B Notation der Schnittorientierung</b>	<b>101</b>
<b>C Diffusion</b>	<b>103</b>
C.1 Ficksche Gesetze . . . . .	103
C.2 Analytische Lösung . . . . .	104
C.3 Numerische Lösung . . . . .	105
<b>D Zusammenhang von Wasserstoffkonzentration und Absorption</b>	<b>109</b>
<b>E Materialparameter des Langasits bei Raumtemperatur</b>	<b>111</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>113</b>



## Abbildungsverzeichnis

1.1	Struktur des Langasits . . . . .	3
1.2	Langasiteinkristalle . . . . .	4
2.1	Projektion von Langasit entlang der Z-Achse . . . . .	12
2.2	Zusammenhang zwischen Sauerstoff- und Wasserpartialdruck. .	18
2.3	Reziproker $\alpha$ -Parameter . . . . .	18
3.1	Prinzip der Puls-Echo-Methode . . . . .	36
3.2	Transversal- und Longitudinalwelle . . . . .	36
3.3	Die Geometrien der Proben zur Bestimmung der Materialparameter . . . . .	38
3.4	Längen-Schwingung eines (XYt) 0° Resonators . . . . .	39
3.5	Dickenscherschwingung . . . . .	42
3.6	Die Flächenscherschwingung . . . . .	46
4.1	Normiertes Sauerstofftiefenprofil des polykristallinen Langasits	52
4.2	Querschnitt durch polykristallinen Langasit . . . . .	53
4.3	Diffusionskoeffizient des polykristallinen Langasits . . . . .	54
4.4	Sauerstoffdiffusionskoeffizienten in LGS, Pr-LGS und Sr-LGS . .	55
4.5	Konzentrationsprofil nach dem Implantationsprozess. . . . .	56
4.6	Die Simulation der Galliumimplantation . . . . .	57
4.7	Schematische Darstellung der Gallium-Implantationsprofile . .	59
4.8	$^{71}\text{Ga}$ Implantationsprofil vor und nach der Glühung . . . . .	59
4.9	Gallium-Diffusionskoeffizient des Langasits . . . . .	60
4.10	Oberflächenaustauschkoeffizient des Galliums im Langasit . . .	61
4.11	Normierte Konzentration von OH-Gruppen als Funktion der Zeit	62
4.12	Impedanzspektren des Langasits bei 600 °C . . . . .	64
4.13	Leitfähigkeit des Langasits als Funktion der Temperatur . . . .	65

4.14	Dielektrischer Koeffizient des Langasits als Funktion der Temperatur . . . . .	66
4.15	REM-Bild des Langasits und der Elektrode nach der Glühung im CO . . . . .	67
4.16	Leitfähigkeit des Langasits als Funktion der $H_2$ -Konzentration .	69
4.17	Leitfähigkeit des Langasits bei 600 °C im Wasserdampf . . . . .	70
4.18	Leitfähigkeit des Langasits bei 800 °C im Wasserdampf . . . . .	71
4.19	XRD-Vergleich des Referenzlangasits und des defekten Langasits.	73
4.20	SIMS-Konzentrationsprofil des zerstörten Oberflächenbereich von Langasits . . . . .	73
4.21	Langasit-Proben für Puls-Echo-Messung . . . . .	76
4.22	Parameter der Gleichungen (4.14) und (4.16) als Funktion des Winkels $\alpha$ . . . . .	77
4.23	Resonanzspektren des Langasits bei Längenschwingung . . . . .	82
4.24	Nachgiebigkeit $s_{11}$ und $s_{12}$ . . . . .	83
4.25	Nachgiebigkeit $s_{13}$ und $s_{14}$ . . . . .	84
4.26	Nachgiebigkeit $s_{33}$ und $s_{44}$ . . . . .	84
4.27	Piezoelektrische Koeffizienten $d_{11}$ und $d_{14}$ . . . . .	85
4.28	Piezoelektrischer Koeffizient $e$ des Langasits . . . . .	86
4.29	Steifigkeit $c_{11}$ und $c_{12}$ . . . . .	86
4.30	Steifigkeit $c_{13}$ und $c_{14}$ . . . . .	87
4.31	Steifigkeit $c_{33}$ und $c_{44}$ . . . . .	87
5.1	Piezoelektrischer Koeffizient $e_{26}$ je nach Kristallschnitt . . . . .	92
5.2	Frequenzänderung eines rotierten Y-Schnittes bei 500 °C . . . . .	94
5.3	Frequenzänderung eines rotierten Y-Schnittes bei 600 °C . . . . .	95
5.4	Frequenzänderung eines rotierten Y-Schnittes bei 700 °C . . . . .	95
5.5	Effektive Steifigkeit eines rotierten Resonators . . . . .	96
B.1	Schnittorientierung nach IEEE-Standard . . . . .	101

## Tabellenverzeichnis

0.1	Liste der verwendeten Symbole und Formelzeichen . . . . .	ix
0.2	Liste der verwendeten Konstanten und deren Werte . . . . .	x
2.1	Zusammenhang der Leitfähigkeit mit dem Sauerstoffpartialdruck	16
2.2	Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und dem Partialdruck des Gases je nach zu erwartendem Transportmechanismus.	23
3.1	Korrekturfaktor für die Matrixnotation . . . . .	30
4.1	Zusammensetzung des Langasits laut ICP- und WDX-Analyse	50
4.2	Vorglühzeiten für Langasit . . . . .	51
4.3	Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs im Langasit . . . . .	55
4.4	WDX-Analyse des Langasits im SIMS-Krater . . . . .	74
4.5	WDX-Analyse des Langasits an der Oberfläche . . . . .	74
4.6	Die Winkel für die Längenschwingung . . . . .	81
E.1	Materialparameter des Langasits . . . . .	111
E.2	Thermische Ausdehnungskoeffizienten des Langasits . . . . .	112
E.3	Atomkoordinaten in der Elementarzelle des Langasits . . . . .	112



## Liste der verwendeten Symbole und Formelzeichen

**Tabelle 0.1:** Liste der verwendeten Symbole und Formelzeichen

Symbol	Dimension	Größe
$\mathbf{u}, u_i$		Verschiebungsvektor und seine Komponente in Richtung $i$
$x_i, x_j, x_z$		Hauptachsen des Koordinatensystems
$\mathbf{E}, E_i$	$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$	elektrisches Feld
$\mathbf{D}, D_i$	$\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$	elektrische Flussdichte
$\mathbf{H}, H_i$	$\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$	magnetische Feldstärke
$\mathbf{B}, B_i$	T	magnetische Flussdichte
$\mathbf{S}, S_{ij}, S_\lambda$		Dehnung
$\mathbf{T}, T_{ij}, T_\lambda$	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	Spannung
$\varepsilon, \varepsilon_{ij}$	$\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$	dielektrischer Koeffizient
$\mathbf{d}, d_{ijk}, d_{i\lambda}$	$\text{C}\cdot\text{N}^{-1}$	piezoelektrischer Koeffizient
$\mathbf{e}, e_{ijk}, e_{i\lambda}$	$\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$	piezoelektrischer Koeffizient
$\mathbf{c}, c_{ijkl}, c_{\lambda\mu}$	$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	elastische Steifigkeit
$\mathbf{s}, s_{ijkl}, s_{\lambda\mu}$	$\text{m}^2\cdot\text{N}^{-1}$	elastische Nachgiebigkeit
$H_A$	J	Enthalpie
$\rho$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Dichte
$\sigma$	$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	elektrische Leitfähigkeit
$j$		Imaginärzahl, $j^2 = -1$
$\delta_{ij}$		Kroneckersymbol

Im Fall von Tensoren werden die Indizes  $ij$ ,  $ijk$  und  $ijkl$  verwendet. Die Indizes  $\lambda$ ,  $i\lambda$  und  $\lambda\mu$  entsprechen der komprimierten Matrixnotation.

**Tabelle 0.2:** Liste der verwendeten Konstanten und deren Werte

Konstante	Wert
elektrische Elementarladung	$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} C$
Boltzmann-Konstante	$k_B = 1,38065 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$
Avogadro-Konstante	$N_A = 6,0220 \cdot 10^{23} mol^{-1}$
Gaskonstante	$R = k_B N_A = 8,3145 \frac{J}{mol K}$



## Zusammenfassung

Langasit ist ein viel versprechendes Material für Sensoranwendungen bei hohen Temperaturen. Er weist sehr gute piezoelektrische und mechanische Eigenschaften wie beispielsweise einen hohen Gütefaktor und eine geringe Leitfähigkeit auf. Das Material zeigt keine Phasenumwandlung bis zu seiner Schmelztemperatur von 1470 °C. Um die praktischen Einsatzgrenzen von Langasit bei hohen Temperaturen zu bestimmen, müssen seine elektrischen und mechanischen Eigenschaften ermittelt werden.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen einer Kooperation zwischen der Technischen Universität Clausthal und dem Massachusetts Institute of Technology begonnen. In Clausthal wurden die piezoelektrischen Eigenschaften und der Wasserstofftransport in Langasiteinkristallen ermittelt bzw. modelliert. Von Interesse war dabei der Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 900 °C. Da die Kristallstruktur des Langasits ähnlich der Struktur von Quarz ist, konnten bekannte Modelle für den Wasser- und Wasserstofftransport aufgegriffen und modifiziert werden. Von unseren Projektpartnern wurden die Sauerstofftransportmechanismen und die Defektchemie mit Hilfe von polykristallinem Langasit untersucht. Abschließende Materialuntersuchungen und die Anfertigung der Arbeit erfolgten an der Hochschule Harz.

Zur Ermittlung der Eigenschaften von Langasit wurden unterschiedliche Messverfahren eingesetzt. Die atomaren Transportvorgänge sind überwiegend mit Hilfe der Sekundärionenmassen- und Impedanzspektrometrie untersucht worden. Aus den Messungen mit dem Massenspektrometer ergaben sich die Konzentrationen und damit die Transportkinetik der Elemente im Langasit, während die Impedanzspektroskopie die elektrischen Eigenschaften der Proben in Abhängigkeit der Frequenz, des Wasserdampf- und Sauerstoffpartialdrucks und der Temperatur lieferte. Zur Untersuchung der Wasserinteraktionen in

Langasit wurde die Infrarotspektroskopie eingesetzt. Die elastischen und piezoelektrischen Eigenschaften von Langasit wurden bei höheren Temperaturen mit Hilfe eines physikalischen Modells beschrieben und damit für Anwendungen zugänglich gemacht. Zum Vergleich der Ergebnisse wurden bei Raumtemperatur Puls-Echo-Messungen durchgeführt.

Die Transportmodelle zeigten, dass sich Langasit als Resonatormaterial für Hochtemperaturanwendungen eignet. Die Reaktivität von Langasit mit Wasser und Wasserstoff muss jedoch berücksichtigt werden. Da Galliumatome Langasit in Form von Galliumsuboxiden verlassen können, wurde die Verwendung von Langasitisomorphen vorgeschlagen, welche weniger Gallium beinhalten.

Um die mechanischen und piezoelektrischen Eigenschaften von Langasitresonatoren zu beschreiben, wurden eindimensionale, elektromechanische Modelle entwickelt und angewendet. Unter der Berücksichtigung der mechanischen, elektrischen und piezoelektrischen Verluste wurden die Impedanzen der Resonatoren berechnet und an die gemessenen Spektren angepasst. Die Untersuchung der piezoelektrischen und mechanischen Eigenschaften lieferte einen vollständigen Satz an Materialdaten. Auch diese Ergebnisse zeigten, dass Langasit bei höheren Temperaturen als Resonator verwendet werden kann. Des Weiteren konnte ein temperaturkompensierter Kristallschnitt vorgeschlagen werden, der in Vergleich zu dem stark temperaturabhängigen Y-Schnitt nur eine geringe Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz zeigt.

Die Arbeit wurde im Rahmen des DFG-Projektes (FR 1301/3) in der Sensorik-Gruppe von Dr. Holger Fritze realisiert.

# 1 Einleitung

## 1.1 Stand der Forschung

Auf piezoelektrischen Materialien basierende Sensoren und Aktoren werden in der Industrie sehr häufig und vielfältig eingesetzt. Üblicherweise werden BAW-Sensoren<sup>1</sup> als Gas- und Drucksensoren, und SAW-Sensoren<sup>2</sup> als allgemeine drahtlose Sensoren eingesetzt. Gas-, Druck-, Beschleunigungs- und chemische Sensoren werden meistens auf der Grundlage von Quarz oder Lithiumniobat hergestellt.

Herkömmliche Sensoren, die auf Materialien wie Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) und Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) basieren, können nur bei niedrigen Temperaturen verwendet werden. Die Phasenumwandlung von Quarz bei  $573^\circ\text{C}$  setzt ihm ein festes oberes Anwendungslimit. Doch schon bei niedrigeren Temperaturen ist der Q-Faktor des Quarzes für viele Anwendungen unzureichend. Herkömmliches Lithiumniobat besitzt eine noch niedrigere Temperaturgrenze. Der Zersetzungsprozess beginnt bei nicht stöchiometrischem Material schon bei etwa  $300^\circ\text{C}$ . Deshalb werden neue Materialien gesucht, die bei höheren Temperaturen angewendet werden können. Viel versprechende Kandidaten für die Hochtemperatursensorik sind Galliumorthophosphat ( $\text{GaPO}_4$ ) und die Mitglieder der Langasit-Familie.

Eine besondere Aufmerksamkeit ist Langasit und seinen Isomorphen als zukünftigen Resonatormaterialien gewidmet. Die Kristalle mit der allgemeinen Formel  $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$  bieten sehr gute Eigenschaften, wie beispielsweise keine Phasenübergänge bis zur Schmelztemperatur oder piezoelektrische Ei-

---

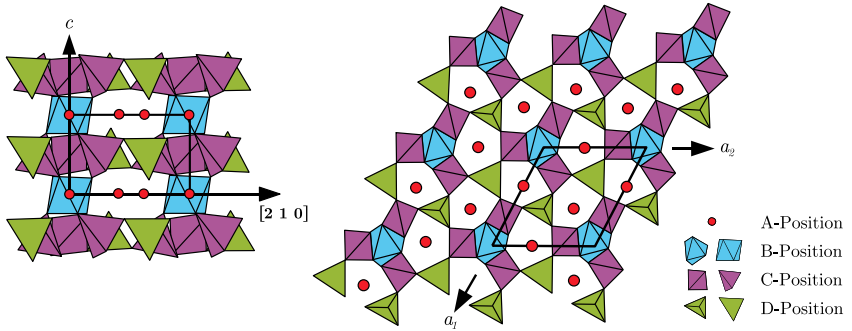
<sup>1</sup>engl. *Bulk Acoustic Wave Resonators*, Volumenschwinger

<sup>2</sup>engl. *Surface Acoustic Wave Resonators*, Oberflächenschwinger

enschaften, die genauso gut oder besser als die von Quarz sind. Die Mitglieder dieser Gruppe können mit dem konventionellen Czochralski-Verfahren gezüchtet werden. Genauso wie Quarz haben diese Kristalle eine trigonale Symmetrie und gehören zur Punktgruppe 32 (mit einer Ausnahme von LSZG -  $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$ ). Dank seiner sehr hohen Schmelztemperatur und der sich nicht ändernden Kristallstruktur im gesamten Temperaturbereich können diese Materialien in vielen unterschiedlichen Fachgebieten angewendet werden. Zum Beispiel als:

- Gassensoren bzw. Mikrowaagen [1–5],
- drahtlose Temperatursensoren [6],
- Frequenzfilter [7],
- lokale Steifigkeitsmessgeräte [8],
- elektrooptischer Q-Switch [9].

Für das anwendungsspezifische Design ist es notwendig, die piezoelektrischen und die dielektrischen Koeffizienten sowie die Steifigkeit zu kennen. Da beispielsweise Resonatoren bei höheren Temperaturen angewendet werden sollen, muss die Temperaturabhängigkeit der vorher genannten Größen bestimmt werden. Aus der Kenntnis des vollständigen Satzes der piezoelektrischen Koeffizienten und des Steifigkeitstensors lassen sich temperaturkompensierte Kristallschnitte von Resonatoren bestimmen. Die erhöhte Leitfähigkeit bei höheren Temperaturen führt zu elektrischen Verlusten. Kenntnisse über die Selbstdiffusion und die Defektchemie von Langasit liefern Informationen über den Ionen-transport und die ionische Leitung. Da die Dämpfung unerwünscht ist, werden Dotierungen gesucht, welche die Leitfähigkeit und die Dämpfung verringern. Wenn ein Resonator als Gassensor verwendet wird, werden außerdem Informationen über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Partialdruck des Gases benötigt.



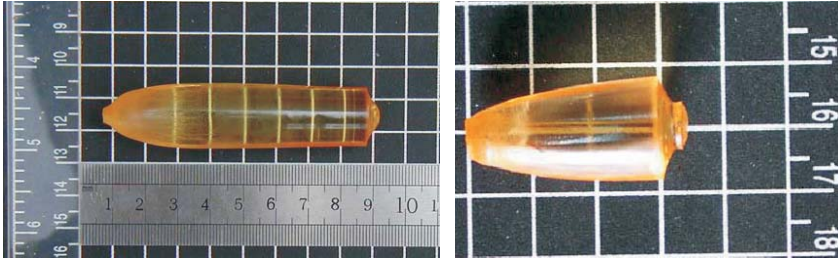
**Abbildung 1.1:** Struktur des Längasits [10]: Lanthan befindet sich auf den A-Positionen, Gallium auf den B-, C- und der Hälfte der D-Positionen. Silizium nimmt die andere Hälfte der D-Positionen ein.

## 1.2 Struktur und Eigenschaften von Längasit

Der Längasit (LGS,  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , oder in der allgemeinen Formel  $\text{La}_3\text{GaGa}_3(\text{Ga},\text{Si})_2\text{O}_{14}$ ) ist das bekannteste Mitglied der Längasitfamilie und seit ca. 1980 intensiv untersucht worden [10, 11]. Daher sind die Eigenschaften des Längasits bei Raumtemperatur schon lange bekannt. Längasit-Einkristalle lassen sich mit Hilfe des konventionellen Czochralski-Verfahrens züchten [12–18] und sind mit hoher Reinheit und einem Durchmesser von 3–4 Zoll bei vielen kommerziellen Anbietern erhältlich.

Die Dichte von Längasit beträgt ca.  $5739 \pm 4 \text{ kg/m}^3$  (siehe Tab. E.1). Seine Farbe reicht von transparent über hellgelb bis dunkelrot und ist ebenfalls von den Herstellungsbedingungen abhängig. Die Ursache der Färbung wurde untersucht [20], ist aber bis jetzt noch nicht vollständig geklärt.

Alle Mitglieder der Längasit-Familie haben eine trigonale Kristallstruktur [21], welche in Abb. 1.1 dargestellt ist. Die Abmessungen der Elementarzelle des Längasits sind  $a = 8,158 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,0942 \text{ \AA}$  und  $V = 293,64 \text{ \AA}^3$  [21, 22]. Die Kristallstruktur besteht aus zwei aufeinanderfolgenden Ebenen. Im Fall von Längasit befinden sich die Lanthanatome auf den A-Positionen, die Gallium-



**Abbildung 1.2:** Langasiteinkristalle [19]. Diese Kristalle sind mit dem konventionellen Czochralski-Verfahren gezüchtet worden.

matome auf den B-, C- und der Hälfte der D-Positionen. Die Siliziumatome nehmen die andere Hälfte der D-Positionen ein. Es ist zu beachten, dass die Besetzung der D-Positionen zwischen Silizium und Gallium statistisch verteilt ist. Das bedeutet, dass es zu lokalen Inhomogenitäten im Einkristall kommen kann [23]. Uda *et al.* haben aber bewiesen, dass ein elektrisches Feld in Höhe von 600 V/cm die chemischen Potentiale des  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  Systems so modifiziert, dass der Langasit kongruent wächst [24].

Langasit zeigt keine Phasenumwandlungen bis zu seiner Schmelztemperatur von 1470 °C [10]. Einige physikalische Eigenschaften weisen eine Anisotropie auf. Die dielektrischen Konstanten und die Materialparameter des Langasits bei Raumtemperatur sind im Anhang E zusammengefasst.

Neben Langasit werden zur Zeit u.a. die folgenden Langasitisomorphe untersucht [25–31]:

## LGAS

Hier ist Gallium teilweise durch Aluminium ersetzt. Die  $\text{La}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Al}_x\text{SiO}_{14}$  Kristalle enthalten weniger Ga, wobei sich die piezoelektrischen Eigenschaften nach [25] nicht verändern. Die Autoren behaupten, dass aluminiumhaltige Langasitisomorphe bei SAW-Anwendungen den reinen Langasit ersetzen können.

### CNGS, CTGS, STGS, SNGS

Die vier Isomorphe haben im Gegensatz zum Langasit eine geordnete Kristallstruktur, das heißt, alle Atome befinden sich an der richtigen Stelle. Antidefekte wie beispielsweise  $\text{Ga}'_{\text{Si}}$  oder  $\text{Si}^{\bullet}_{\text{Ga}}$  können vermieden werden. CNGS ( $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ) besitzt bei Raumtemperatur laut [26] und [27] höhere piezoelektrische Koeffizienten und einen höheren Kopplungsfaktor als Langasit. CTGS ( $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ) schmilzt bereits bei einer Temperatur von ca. 1185 °C [28]. STGS ( $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ , [29]) und SNGS ( $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ) bieten sehr gute Eigenschaften für SAW-Anwendungen und größere elektromechanische Kopplungsfaktoren als Langasit [30].

### LSZG

Dieser Isomorph,  $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$ , weist im Gegensatz zu den meisten Komponenten der Langasitfamilie eine monokline Kristallsymmetrie auf [31]. LSZG enthält kein Gallium und zeigt sehr gute piezoelektrische Eigenschaften.

Die Langasitisomorphe zeigen ähnlich hohe Schmelztemperaturen, gute piezoelektrische Eigenschaften, eine größere optische Rotation [32], eine kleinere Dichte und dadurch eine größere Geschwindigkeit der akustischen Wellen. Diese Arbeit beschränkt sich auf das kommerziell verfügbare und bislang in Applikationen eingesetzte Material Langasit.

## 1.3 Offene Fragen

Obwohl der Langasit seit einigen Jahren untersucht worden ist, sind noch nicht alle seine Eigenschaften bekannt. Die Untersuchungen erfolgten bisher meist nur bei Raumtemperatur oder niedrigen Temperaturen bis 300 °C. Die Hochtemperatureigenschaften sind daher nicht komplett untersucht worden.

Für den Einsatz von Langasit als Hochtemperatur-BAW-Resonator gibt es noch viele offene Fragen, wie beispielsweise:

### **Stabilität des materials bei höheren Temperaturen**

Sowohl die mechanischen als auch die elektrischen Eigenschaften des Materials müssen bei höheren Temperaturen stabil bleiben. Es muss beantwortet werden, welche die maximale Arbeitstemperatur eines Resonators ist. Die Kenntnis der Transportvorgänge könnte dabei helfen, die Einsatzgrenzen zu definieren.

### **Reaktion mit der Umgebungsatmosphäre**

Es muss erörtert werden, ob Langasit für den Einsatz in reduzierenden Atmosphären wie Wasserstoff oder Kohlenstoffmonoxid geeignet ist.

### **Temperaturkompensierte Schnitte**

Eine Möglichkeit, die Temperaturabhängigkeit der Frequenz bei einem Resonator stark zu reduzieren, ist ein spezieller Kristallschnitt. So zeigen Quarzresonatoren mit einem AT-Schnitt in einem weiten Bereich um die Raumtemperatur keine Temperaturabhängigkeit. Ob es entsprechende Schnitte beim Langasit für den Hochtemperaturbereich gibt, kann nur durch eine vollständige Kenntnis der Materialparameter und deren Temperaturabhängigkeit beantwortet werden. Eine genaue Untersuchung der Steifigkeit bzw. der Nachgiebigkeit und des piezoelektrischen Koeffizienten sind dafür erforderlich.

## **1.4 Ziel der Arbeit**

Das Ziel dieser Arbeit ist die Ermittlung der Stabilitätsgrenzen des Langasits im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 900 °C. Um dieses Ziel erreichen zu können, werden im ersten Teil die Modelle des Materialtransports in Langasit dargestellt, die mit unterschiedlichen Messmethoden ermittelt und verifiziert werden. Die Stabilität des piezoelektrischen Materials und der Elektroden bei höheren Temperaturen wird diskutiert. Besonders Aufmerksamkeit wird dem Transport des Wassers bzw. des Wasserstoffs unter Berücksichtigung der Kristallanisotropie gewidmet.

Um die elastischen und piezoelektrischen Eigenschaften zu untersuchen, wer-



den Impedanzmessungen mit nachfolgendem Fit eines physikalischen Modells des Resonators und das Puls-Echo-Verfahren verwendet. Im zweiten Teil der Arbeit wird gezeigt, welche Kristallschnitte und Schwingungsmodi bei der Bestimmung der Parameter notwendig sind. Die Materialparameter werden von Raumtemperatur bis 900 °C mit Hilfe der im Kapitel 3 genannten Messmethoden untersucht.

Die Untersuchung der Eigenschaften von Langasit ist im Rahmen einer Kooperation zwischen der Technischen Universität Clausthal und dem Massachusetts Institute of Technology (MIT) durchgeführt worden. Die Untersuchungen der Sauerstoff-basierten Transportmechanismen und der Defektchemie wurden mit Hilfe von polykristallinem Langasit am MIT durchgeführt und in der Doktorarbeit von Huankiat Seh, unter Betreuung von Prof. Harry L. Tuller zusammengestellt [33]. Sowohl die piezoelektrischen Eigenschaften als auch die Wasserstoff-basierten Transportmechanismen in Langasiteinkristallen wurden an der Technischen Universität Clausthal untersucht.



## 2 Transport im Langasit

### 2.1 Ladungsträger und Transportmechanismen

#### 2.1.1 Sauerstoff

Allgemein bilden die in Oxiden gebundenen Sauerstoffatome mit dem umgebenden Sauerstoff ein Gleichgewicht. Wenn der Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$  gering ist, wird Sauerstoff das Material verlassen. Dadurch werden Sauerstoffleerstellen  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  und freie Elektronen  $e'$  erzeugt (laut Kröger-Vink-Notation [34]):



Wenn aber der Sauerstoffpartialdruck hoch ist, werden die Sauerstoffatome die Sauerstoffleerstellen besetzen. Daher kann bei Oxiden die elektrische Leitfähigkeit eine starke Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck zeigen. Sowohl die Leerstellen als auch die Elektronen können sich im elektrischen Feld bewegen.

#### 2.1.2 Gallium

Gallium ist nach Sauerstoff die am zweithäufigsten vorkommende Komponente des Langasits. Es besetzt drei unterschiedliche Kristallpositionen (Abb. 1.1). Es kann im Fall von Gallium zu Antistrukturdefekten kommen, wo Galliumkationen mit Siliziumkationen auf den D-Positionen vertauscht und  $\text{Ga}'_{\text{Si}}$ - und  $\text{Si}^{\bullet}_{\text{Ga}}$ -Defekte erzeugt werden können [21]. Außerdem neigen viele galliumhaltige Materialien zu starken Galliumverlusten bei höheren Temperaturen, die durch den hohen Dampfdruck von Galliumsuboxiden verursacht sein können [35–37].

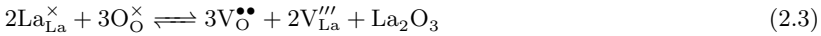
Cochran behauptet, dass Galliumsuboxide, welche bei höheren Temperaturen entstehen, die Abdampfgeschwindigkeit des Galliums aus dem Material verdoppeln [36]. Zinkevich hat bewiesen, dass das Gleichgewicht der folgenden Reaktion



bei höheren Temperaturen in die Richtung  $\text{Ga}_2\text{O}$  stark verschoben ist [37]. Der von ihm geschätzte Dampfdruck des Galliumsuboxides beträgt bei  $1000^\circ\text{C}$   $1,39 \cdot 10^{-2}$  bar und ist um zwei Größenordnungen höher als der Dampfdruck des Galliums bei gleicher Temperatur.

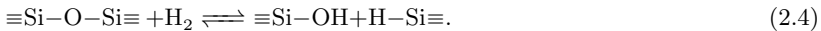
### 2.1.3 Lanthan

Das Lanthan befindet sich nur auf den A-Positionen der Kristallstruktur, die sehr weit voneinander entfernt sind. Aufgrund dieses Abstands und des großen Durchmessers von Lanthankationen kann man davon ausgehen, dass Lanthan sehr keinen Beitrag zur Leitfähigkeit liefert. Indirekt können die Lanthandefekte die Leitfähigkeit dadurch beeinflussen, dass sie zur Erzeugung von Sauerstoffleerstellen führen können:



### 2.1.4 Wasserstoff und Wasser

Da die Kristallstruktur des Langasits ähnlich der Struktur des Quarzes ist, werden einige Transportprozesse, die im Quarz stattfinden, auch im Fall von Langasit erwartet. Im Quarz finden sowohl Wasserstofftransport als auch Wassertransport statt [38]. Der Wasserstoff reagiert mit den Si–O–Si Brücken [39–41] wie folgt

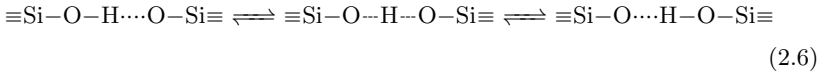


Auf eine ähnliche Art und Weise kann auch Wasser mit Quarz reagieren [38]:



Doremus behauptet [38], dass diese Reaktion die c-Achse des Quarzes favorisiert, weil in dieser Richtung so genannte „Sauerstoffkanäle“ vorliegen (Abb. 2.1).

Die Reaktionen (2.4) und (2.5) führen zur Formation von Teilchen, die in Bezug auf den Gitterplatz keine elektrische Ladung haben. Da die O–H Bindung stark polarisiert ist, ist das Proton der OH-Gruppe sehr beweglich. Das bedeutet, dass sich die Protonen der OH-Gruppen im elektrischen Feld bewegen können und sich mit den anderen Sauerstoffatomen binden:



Eine derartige Protonendiffusion ist im Fall von Perovskiten gefunden worden [42, 43] und bildet die Grundlage vieler Protonenleiter bei Brennstoffzellen [44].

Anhand dieser Informationen können mehrere unterschiedliche Transportmechanismen des Wasserstoffs im Langasit erwartet werden. Der Wasserstoff könnte als Proton im Langasit diffundieren:



Das Wasser kann mit den Sauerstoffatomen des Kristalls reagieren [38]:



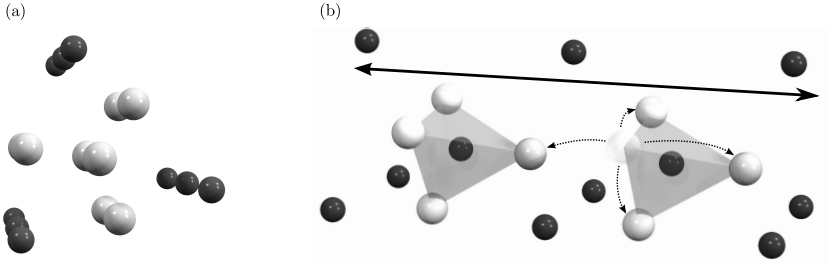
beziehungsweise [43]



Wenn im Langasit Sauerstoffleerstellen vorhanden sind, können sie den Wasserstofftransport begünstigen:



So lassen sich Wassermoleküle sehr einfach in Sauerstoffleerstellen einbauen.



**Abbildung 2.1:** Projektion von Langasit entlang der Z-Achse (a). Die Sauerstoffatome sind grau und die Kationen schwarz dargestellt. Schematische Bewegung einer Sauerstoffleerstelle (kleine Pfeile) bzw. einer Hydroxylgruppe entlang der Z-Achse (großer Pfeil) (b).

## 2.2 Modelle

### 2.2.1 Sauerstofftransport

Das Modell des Sauerstofftransports ist im Rahmen einer Projektkooperation zwischen der Technischen Universität Clausthal und dem Massachusetts Institute of Technology von H. Seh entwickelt worden [3,4,33,45]. Es beschreibt den Transport mittels vollständig ionisierter Sauerstoffleerstellen und erklärt damit die Sauerstofftransportvorgänge in undotiertem und dotiertem Langasit.

#### Defektchemie und Leitfähigkeit des undotierten Langasit

Wenn der Langasit reduziert wird, werden vollständig ionisierten Sauerstoffleerstellen nach Gleichung (2.1) erzeugt. Für die Reaktion (2.1) ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz die folgende Gleichgewichtskonstante

$$K_{red}(T) = [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] n^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}, \quad (2.11)$$

und die Elektroneutralitätsbedingung

$$n = 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}], \quad (2.12)$$

wobei  $[V_O^{\bullet\bullet}]$  die Konzentration der Sauerstoffleerstellen,  $n$  die Konzentration der Elektronen und  $p_{O_2}$  der Sauerstoffpartialdruck sind.

Da die Sauerstoffleerstellen als bewegliche Ladungsträger betrachtet werden können, ergibt sich der Beitrag der Leerstellen,  $\sigma_O$ , zur Gesamtleitfähigkeit  $\sigma$  wie folgt

$$\sigma_O = [V_O^{\bullet\bullet}]2q\mu_V, \quad (2.13)$$

wobei  $q$  die Elementarladung und  $\mu_V$  die Beweglichkeit der Leerstellen sind. Die Verknüpfung zwischen der Beweglichkeit der Sauerstoffleerstellen und dem Diffusionskoeffizient der Leerstellen  $D_V$  ergibt sich aus der Einstein-Gleichung

$$\frac{\mu_V}{D_V} = \frac{2q}{kT}, \quad (2.14)$$

wobei  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur sind.

Die Relation zwischen den Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff  $D_O$  und Sauerstoffleerstellen  $D_V$  lautet wie folgt

$$D_O[O_O^\times] = D_V[V_O^{\bullet\bullet}]. \quad (2.15)$$

Anhand der Gleichungen (2.13), (2.14) und (2.15) ergibt sich der folgende Beitrag der Sauerstoffleerstellen zur ionischen Leitfähigkeit [2]

$$\sigma_O = \frac{4q^2}{kT}[O_O^\times]D_O, \quad (2.16)$$

wobei die Konzentration des Sauerstoffs im Langasitgitter  $[O_O^\times]$  bekannt ist. Bei einer Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks wird der Langasit nach Reaktion (2.1) reduziert. Durch diesen Prozess werden Sauerstoffleerstellen und Elektronen erzeugt. Die Konzentration des Sauerstoffs im Langasit  $[O_O^\times]$  kann jedoch als konstant betrachtet werden, da die Änderungen vernachlässigbar klein sind.

Bei einem hohen Sauerstoffpartialdruck findet praktisch keine Reduktion des Langasits statt. Die Leitfähigkeit (2.20) wird in diesem Fall nicht von dem Sauerstoffpartialdruck abhängen.

Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken muss die Konzentration der Elektronen, welche durch den Reduktionsprozess erzeugt wird, beachtet werden. Mit einer Steigerung der Leerstellenkonzentration steigt die elektrische Leitfähigkeit. Anhand der Gleichungen (2.11) und (2.12) erhält man

$$K_{red}(T) = \frac{1}{2} n^3 p_{O_2}^{1/2}. \quad (2.17)$$

Der Beitrag der elektronischen Leitung  $\sigma_{el}$  zur Leitfähigkeit lautet:

$$\sigma_{el} = nq\mu_e, \quad (2.18)$$

wobei  $\mu_e$  die Beweglichkeit der Elektronen ist. Aus der Gleichung (2.17) ergibt sich mit Hilfe von Gleichung (2.18) die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck:

$$\sigma_{el} \propto p_{O_2}^{-1/6}. \quad (2.19)$$

Die Gesamtleitfähigkeit ergibt sich als Summe der Beiträge von Sauerstoffleerstellen und Elektronen:

$$\sigma = \sigma_O + \sigma_{el}. \quad (2.20)$$

## Einfluss der Akzeptoren auf die Leitfähigkeit

Akzeptoren, wie beispielsweise Strontium, werden in der Kristallstruktur des Langasits, unter Berücksichtigung der Ionenradien, sehr wahrscheinlich die Lanthan-Positionen besetzen. Die negative Ladung eines einfach ionisierten Defektes  $Sr'_{La}$  [33], beziehungsweise im Allgemeinen  $A'$ , wird durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen kompensiert:

$$2[V_{O}^{\bullet\bullet}] = [A']. \quad (2.21)$$

Wenn der Sauerstoffpartialdruck hoch ist, bleibt bei akzeptordotiertem Langasit die Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck unabhängig. Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen wird durch die Akzeptoren fixiert. Zusätzlich ist



die Konzentration von freien Elektronen deutlich kleiner als die Konzentration der Sauerstoffleerstellen. Unter diesen Bedingungen ist die Leitfähigkeit des Langasits konstant.

Bei sinkendem Sauerstoffpartialdruck wird sich die Konzentration der Elektronen, die durch Reduktion der Probe erzeugt wurden, der Konzentration der Dotierung annähern. Die sehr geringe Änderung der Konzentration der Sauerstoffleerstellen kann vernachlässigt werden. Unter der Annahme, dass die Mobilität der Elektronen deutlich größer als die Mobilität der Akzeptoren ist,  $\mu_e \gg \mu_A$ , und anhand der Gleichung (2.11) ergibt sich

$$n^2 p_{\text{O}_2}^{1/2} = \text{const.} \quad (2.22)$$

und daraus mit Gleichung (2.18)

$$\sigma_{\text{el}} \propto p_{\text{O}_2}^{-1/4}. \quad (2.23)$$

Verringert man den Sauerstoffpartialdruck noch weiter, so dass die Konzentration der Elektronen vom Reduktionsprozess die Konzentration der Dotierung deutlich überschreitet, wird die Konzentration der Leerstellen entsprechend Gleichung (2.12) steigen. Es gilt dann

$$\sigma_{\text{el}} \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6}. \quad (2.24)$$

### **Einfluss von Donatoren auf die Leitfähigkeit**

Unter Berücksichtigung der Ionenradien werden Nb-Ionen die Gallium-Positionen der Kristallstruktur besetzen und Defekte wie beispielsweise ( $\text{Nb}_{\text{Ga}}^\bullet$  bzw.  $\text{D}^\bullet$ ) erzeugen. Die positive Ladung eines solchen Defektes wird durch Elektronen kompensiert

$$[\text{D}^\bullet] = n, \quad \text{oder} \quad 2[\text{D}^{\bullet\bullet}] = n. \quad (2.25)$$

Bei höherem Sauerstoffpartialdruck ist die Konzentration der freien Elektronen durch die Donatoren fixiert und dabei deutlich größer als die Konzentration der

**Tabelle 2.1:** Zusammenhang der Leitfähigkeit mit dem Sauerstoffpartialdruck für dotierten Langasit.

$p_{O_2}$	Akzeptordotierung	Donatordotierung
hoch	$n < [A']$ $2[V_{\bullet\bullet}^O] = [A']$ $\sigma_{ion} \neq f(p_{O_2})$	$[V_{\bullet\bullet}^O] < [D^\bullet]$ $[D^\bullet] = n$ $\sigma_{el} \neq f(p_{O_2})$
mittel	$n \approx [A']$ $2[V_{\bullet\bullet}^O] = [A']$ $\sigma_{el} \sim p_{O_2}^{-1/4}$	
niedrig	$n > [A'], n > [D^\bullet]$ $2[V_{\bullet\bullet}^O] = n \Rightarrow \sigma_{el} \sim p_{O_2}^{-1/6}$	

Sauerstoffleerstellen. Unter diesen Bedingungen bleibt die Leitfähigkeit Sauerstoffpartialdruckunabhängig. Bei Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks steigt die Konzentration der Sauerstoffleerstellen und Elektronen, so dass Gleichung (2.17) gilt und sich daraus

$$\sigma_{el} \propto p_{O_2}^{-1/6} \quad (2.26)$$

ergibt.

## 2.2.2 Wasserstofftransport

### Das $H_2/H_2O$ Gleichgewicht

Eine Mischung aus  $H_2$ ,  $O_2$  und  $H_2O$  befindet sich in einem Gleichgewicht



mit einer Gleichgewichtskonstante  $K_{H_2O}$ , die sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt

$$K_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}, \quad (2.28)$$

wobei die Gleichgewichtskonzentration des Wasserstoffs  $p_{H_2}$  gleich

$$p_{H_2} = p_{H_2}^{RT} - p_{H_2O} \quad (2.29)$$

und die Konstante

$$K_{\text{H}_2\text{O}}(T) = 1,423 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{2,56 \text{ eV}}{k \cdot T}\right) \quad (2.30)$$

sind [46]. Der Ausdruck  $p_{\text{H}_2}^{RT}$  entspricht der Anfangskonzentration des Wasserstoffs unter der Annahme, dass der Wasserdampfdruck am Anfang gleich Null ist.

Unter der Bedingung, dass das System geschlossen ist, ein Gasgemisch mit einer konstanten Konzentration des Wasserstoffs vorgegeben wird und Sauerstoff mittels einer auf Zirkonoxid basierenden Sauerstoffpumpe dem System zugefügt werden kann, lautet Gleichung (2.28) unter Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes wie folgt

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{(p_{\text{H}_2}^{RT} - p_{\text{H}_2\text{O}})p_{\text{O}_2}^{1/2}}, \quad (2.31)$$

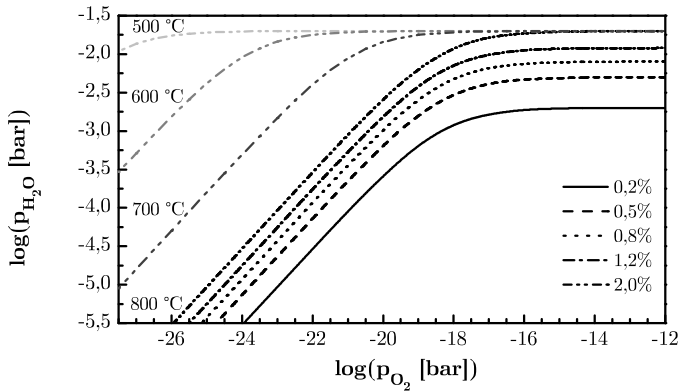
wobei  $p_{\text{O}_2}$  der Sauerstoffpartialdruck ist. Aus dieser Gleichung ergibt sich der Partialdruck des Wassers als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks und des Anfangspartialdrucks des Wasserstoffs wie folgt

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2}^{RT} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{1 + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}. \quad (2.32)$$

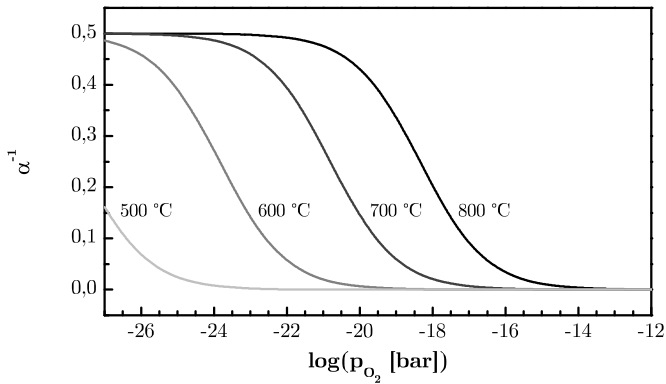
Die Ergebnisse dieser Gleichung für unterschiedliche Temperaturen und Anfangskonzentrationen des Wasserstoffs sind in Abb. 2.2 dargestellt. Der Kehrwert der ersten Ableitung des Logarithmus dieser Funktion wird als Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  bezeichnet. Dieser Parameter ist bei einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck gleich Zwei, und steigt mit steigendem Sauerstoffpartialdruck bis unendlich. Der Zusammenhang zwischen diesem Parameter und dem Sauerstoffpartialdruck ist in Abb. 2.3 dargestellt. Die Abhängigkeit des Wasserdampfdruckes vom Sauerstoffpartialdruck lautet dementsprechend wie folgt

$$p_{\text{H}_2\text{O}} \propto p_{\text{O}_2}^{1/\alpha} \quad (2.33)$$

mit  $\alpha^{-1} = 0 \dots 0,5$ .



**Abbildung 2.2:** Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffpartialdruck und dem Wasserdampfdruck bei Temperaturen von 500 °C bis 800 °C berechnet aus Gleichung (2.28) für eine Wasserstoffangskonzentration von 2 %. Die fünf Kurven entsprechen unterschiedlichen Wasserstoffangskonzentrationen im Gas bei einer Temperatur (hier: 800 °C).



**Abbildung 2.3:** Reziproker  $\alpha$ -Parameter als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes und der Temperatur.

## Protonenleitung

An der Oberfläche kann Wasserstoff bei höheren Temperaturen dissoziieren:



mit einer Gleichgewichtskonstanten

$$K_p(T) = \frac{[\text{H}^+]^2 n^2}{p_{\text{H}_2}} \quad (2.35)$$

und der Elektroneutralitätsbedingung

$$[\text{H}^+] = n. \quad (2.36)$$

Das positiv geladene Proton kann sich im elektrischen Feld bewegen, und transportiert damit elektrische Ladung. Der ionische Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit kann wie folgt dargestellt werden:

$$\sigma_{\text{ion}} = [\text{H}^+] q \mu_{\text{H}^+}, \quad (2.37)$$

wobei  $q$  die Elementarladung und  $\mu_{\text{H}^+}$  die Beweglichkeit des Protons sind. Sie sind durch die Einstein-Relation mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{H}^+}$  verknüpft:

$$\frac{\mu_{\text{H}^+}}{D_{\text{H}^+}} = \frac{q}{kT}. \quad (2.38)$$

Anhand der Gleichungen (2.37) und (2.38) ergibt sich der folgende Beitrag von Protonen zur ionischen Leitfähigkeit

$$\sigma_{\text{ion}} = \frac{q^2}{kT} [\text{H}^+] D_{\text{H}^+}. \quad (2.39)$$

Unter der Annahme der Gültigkeit der Gleichungen (2.35) und (2.36) ergibt sich aus der Gleichung (2.39)

$$\sigma_{\text{ion}} = \Gamma(T) p_{\text{H}_2}^{1/4}, \quad (2.40)$$

mit

$$\Gamma(T) = \frac{q^2}{kT} D_{\text{H}^+} K_p(T)^{1/4}. \quad (2.41)$$

Der ionische Beitrag zur Leitfähigkeit der durch Protonen verursacht wird, hängt vom Wasserstoffpartialdruck ab:

$$\sigma_{\text{ion}} \propto p_{\text{H}_2}^{1/4}. \quad (2.42)$$

Der Wasserstoffpartialdruck ist laut Gleichung (2.28) vom Sauerstoff- und Wasserdampfdruck abhängig

$$p_{\text{H}_2} \propto p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{O}_2}^{-1/2}. \quad (2.43)$$

Aus Gleichungen (2.33) und (2.43) ergibt sich die Proportionalität des Wasserstoffpartialdruckes vom Sauerstoffpartialdruck

$$p_{\text{H}_2} \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{(1-\alpha/2)} \quad (2.44)$$

und damit ergibt sich der folgende ionische Beitrag zur Leitfähigkeit

$$\sigma_{\text{ion}} \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{(1-0,5\alpha)/4}. \quad (2.45)$$

Für jeden zugelassenen Wert des Parameters  $\alpha$  ( $\alpha \geq 2$ ) verringert sich die Leitfähigkeit mit steigendem Wasserdampfdruck.

## Die Reaktion des Wassers mit Sauerstoff

Wassermoleküle können auch, ähnlich wie im Quarz, mit den Sauerstoffatomen des Langasits laut Gleichung (2.5) reagieren. Hier ist die Gleichgewichtskonstante gleich

$$K_{\text{wo}}(T) = \frac{[(\text{OH})_{\text{O}}^{\times}]^2}{[\text{O}_{\text{O}}^{\times}] \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (2.46)$$

Obwohl die eingebauten OH-Gruppen keine effektive Ladung tragen, können sie dennoch als potenzielle Ladungsträger betrachtet werden. Da ein Proton wegen der starken Polarisation der O–H Bindung beweglich ist, kann es an ein benachbartes Sauerstoffatom übertragen werden. Der Beitrag zur gesamten Leitfähigkeit,  $\sigma_{\text{OH}}$ , kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\sigma_{\text{OH}} = [(\text{OH})_{\text{O}}^{\times}] q_{\text{OH}} \mu_{\text{OH}}, \quad (2.47)$$

wobei  $q_{\text{OH}}$  die Ladung des Protons der OH-Gruppe und  $\mu_{\text{OH}}$  die Beweglichkeit des Protons sind.

Der Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Beweglichkeit des Protons lautet

$$\frac{\mu_{\text{OH}}}{D_{\text{OH}}} = \frac{q_{\text{OH}}}{kT}. \quad (2.48)$$

Aus den Gleichungen (2.46), (2.47) und (2.48) ergibt sich der folgende Beitrag der OH-Gruppen zur gesamten Leitfähigkeit

$$\sigma_{\text{OH}} = \Gamma(T) \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \quad (2.49)$$

mit

$$\Gamma(T) = \frac{q_{\text{OH}}^2}{kT} \cdot D_{\text{OH}}(T) \cdot (K_{\text{wo}}(T)[\text{O}_{\text{O}}^\times])^{1/2}. \quad (2.50)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (2.19), (2.33) und (2.49) ergibt sich die Proportionalität des Leitfähigkeitsbeitrags  $\sigma_{\text{OH}+}$  wie folgt

$$\sigma_{\text{OH}} \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}. \quad (2.51)$$

Im Fall der Reaktion mit Sauerstoffatomen im Kristallgitter, hängt der Beitrag zur Leitfähigkeit **nur** vom Wasserdampfdruck ab.

### Die Reaktion des Wassers mit den Sauerstoffleerstellen

Wasser kann mit Hilfe der Sauerstoffleerstellen im Volumen des Längsits diffundieren. Dieser Transportmechanismus ist bereits beim Strontiumtitanat und beim Titandioxid beobachtet worden [47, 48]. Unter Annahme dieses Prozesses reagiert das Wasser mit einer Leerstelle entsprechend Gleichung (2.10), wobei die Gleichgewichtskonstante dieses Prozesses

$$K_{\text{wl}}(T) = \frac{[(\text{OH})_{\text{O}}^\bullet]^2}{[\text{O}_{\text{O}}^\times][\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.52)$$

lautet und  $[\text{O}_\text{O}^\times] \approx 4,76 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  [33]. Die in Bezug auf das Gitter positiv geladene OH-Gruppe kann durch ein bewegliches Proton die Ladung tragen, wobei der Beitrag zur gesamten Leitfähigkeit,  $\sigma_+$ , durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$\sigma_+ = [(\text{OH})_\text{O}^\bullet] q_+ \mu_+. \quad (2.53)$$

$q_+$  und  $\mu_+$  entsprechen der Ladung und der Beweglichkeit der Protonen in OH-Gruppen.

Die Einstein-Gleichung definiert die Relation zwischen der Beweglichkeit des Protons und seinem Diffusionskoeffizienten  $D_+$  wie folgt

$$\frac{\mu_+}{D_+} = \frac{q_+}{kT}. \quad (2.54)$$

Anhand der Gleichungen (2.52), (2.53) und (2.54) ergibt sich der Beitrag der protonenleitenden OH-Gruppen zur Leitfähigkeit:

$$\sigma_+ = \Gamma(T) \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} [\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]^{1/2}, \quad (2.55)$$

mit

$$\Gamma(T) = \frac{q_+^2}{kT} \cdot D_+(T) \cdot (K_{\text{wl}}(T) [\text{O}_\text{O}^\times])^{1/2}. \quad (2.56)$$

Die Proportionalität des Leitfähigkeitsbeitrags  $\sigma_+$ , die mit Hilfe von Gleichung (2.55) berechnet wurde, hängt von der Temperatur ab. Bei einer niedrigen Temperatur sind die Sauerstoffleerstellen auf Grund des niedrigen Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs in der Kristallstruktur „eingefroren“. Daher bleibt ihre Konzentration vom Sauerstoffpartialdruck unabhängig. Der Beitrag zur Leitfähigkeit  $\sigma_+$  hängt in diesem Fall nicht vom Sauerstoffpartialdruck ab:

$$\sigma_+ \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}. \quad (2.57)$$

Wenn aber die Temperatur steigt, so entstehen die Sauerstoffleerstellen an der Oberfläche und diffundieren in das Volumen der Probe. Die Konzentration der Leerstellen wird dann laut Gleichung (2.19) vom Sauerstoffpartialdruck abhängig:

$$[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6}. \quad (2.58)$$



**Tabelle 2.2:** Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und dem Partialdruck des Gases je nach zu erwartendem Transportmechanismus.

Transportmechanismus	Leitfähigkeit
$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e'$	$\sigma_{\text{ion}} \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{(1-0,5\alpha)/4}$
$\text{H}_2\text{O} + \text{O}_{\text{O}}^{\times} \rightleftharpoons (2\text{OH})_{\text{O}}^{\times}$	$\sigma_{\text{OH}} \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}$
$\text{H}_2\text{O} + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{O}_{\text{O}}^{\times} \rightleftharpoons 2(\text{OH})_{\text{O}}^{\bullet}$	$\sigma_{+} \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2-\beta(\alpha/12)}$

Mit Hilfe der Gleichung (2.33) ergibt sich daraus

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{-\alpha/6}. \quad (2.59)$$

As den Gleichungen (2.55) und (2.59) ergibt sich der folgende Beitrag zur Leitfähigkeit

$$\sigma_{+} \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2-\alpha/12}. \quad (2.60)$$

Die Gleichungen (2.57) und (2.60) können wie folgt zusammen dargestellt werden

$$\sigma_{+} \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2-\beta(\alpha/12)} \quad (2.61)$$

mit  $\beta = 0 \dots 1$ .

## 2.3 Zusammenfassung

Aufgrund des Sauerstoffgleichgewichts werden Sauerstoffleerstellen bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken erzeugt. Durch Kompensation mittels Elektronen werden die Ladungsträger bereitgestellt. Das führt insgesamt zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit [3].

Eine besondere Aufmerksamkeit muss dem Transport des Wasserstoffs und des Wassers gewidmet werden. Die vorgeschlagenen Modelle zeigen, dass die Leitfähigkeit des Längsits durch Wasserdampf und Wasserstoff sehr stark beeinflusst werden können. Je nach Kristallorientierung kann das Wasser entweder mit Sauerstoffleerstellen oder mit Sauerstoffatomen des Kristallgitters leicht

reagieren. Da die Wasser- bzw. Protonenleitung sehr schnell sein kann, muss sie untersucht werden. Zum Beispiel beträgt der Diffusionskoeffizient des nach Mechanismus (2.5) diffundierenden Wassers im Quarz bei 700 °C  $1,14 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  in der Z-Richtung [38]. Aus der Formel für die charakteristische Eindringtiefe  $x = 2\sqrt{Dt}$  ergibt sich eine Tiefe von 40  $\mu\text{m}$  für einer 60 Minuten andauernde Glühung. Ähnliche Ergebnisse können bei Langasit erwartet werden.

Die Transportmodelle werden mittels Diffusionsexperimenten und Impedanzmessungen untersucht. Das Defektmodell ist im Fall von polykristallinem Langasit bereits von H. Seh in trockener Atmosphäre untersucht worden [3, 33, 45]. Im Gegensatz zu dem Messungen von H. Seh wurde der Langasit vorwiegend in wasserstoffhaltigen Atmosphären untersucht.

Die Abdampfung eines Galliumsuboxides könnte nicht nur zu Änderungen der Leitfähigkeit führen, sondern mit Blick auf Applikationen ein Anwendungslimit des Langasits festsetzen.

## 3 Piezoelektrische Eigenschaften

### 3.1 Materialparameter und Symmetrie

#### 3.1.1 Steifigkeit und Nachgiebigkeit

Die mechanischen Eigenschaften eines Festkörpers können mit einem Dehnungstensor  $\mathbf{S}$  und einem Spannungstensor  $\mathbf{T}$  beschrieben werden. Für einen Verschiebungsvektor  $\mathbf{u}$  ist die Dehnung wie folgt definiert:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right), \quad (3.1)$$

wobei die Indizes die Richtungen  $x_i$ ,  $x_j$  und  $x_k$  beschreiben. Aus dieser Formel ergibt sich eine Gleichwertigkeit der Dehnung  $S_{ij}$  und  $S_{ji}$ .

Dehnung und Spannung sind miteinander durch die Steifigkeit  $\mathbf{c}$  bzw. die Nachgiebigkeit  $\mathbf{s}$  verknüpft

$$\mathbf{T} = \mathbf{c} \cdot \mathbf{S} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{S} = \mathbf{s} \cdot \mathbf{T}, \quad (3.2)$$

wobei die Steifigkeit und die Nachgiebigkeit Tensoren der vierten Stufe sind. Die Relation zwischen der Steifigkeit und der Nachgiebigkeit kann in der folgenden Form dargestellt werden:

$$T_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 c_{ijkl} S_{kl}, \quad \text{und} \quad S_{ij} = \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 s_{ijkl} T_{kl}, \quad (3.3)$$

oder in einer äquivalenten Form, in der die Summierung der Elemente nicht dargestellt ist<sup>1</sup>:

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl}, \quad \text{und} \quad S_{ij} = s_{ijkl} T_{kl}. \quad (3.4)$$

---

<sup>1</sup>Diese Konvention ist 1916 von A. Einstein eingeführt worden.

Die Nachgiebigkeit ist der inverse Tensor der Steifigkeit. Es gilt der folgende Zusammenhang:

$$c_{ijpq}s_{qpk}l = \delta_{(ij)(kl)}, \quad (3.5)$$

wobei  $\delta_{(ij)(kl)}$  das Kronecker-Symbol ist.

### 3.1.2 Dielektrischer Koeffizient

In einem elektrischen System ist das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  eine intensive Variable. Die extensive Variable ist die elektrische Flussdichte  $\mathbf{D}$ , wobei die Relation zwischen beiden Größen wie folgt definiert ist:

$$\mathbf{D} = \epsilon \cdot \mathbf{E}, \quad (3.6)$$

$\epsilon$  ist der dielektrische Koeffizient (eine dielektrische Permittivität). Es handelt sich um einen Tensor zweiter Stufe.

### 3.1.3 Piezoelektrischer Koeffizient

Die elastische Steifigkeit bzw. Nachgiebigkeit definieren eine Relation zwischen den mechanischen Variablen. Der dielektrische Koeffizient definiert die Relationen zwischen den elektrischen Variablen. Der piezoelektrische Koeffizient  $\mathbf{d}$  bzw.  $\mathbf{e}$  verknüpft die beiden Systeme. Der piezoelektrische Koeffizient ist ein Tensor dritter Stufe. In Abhängigkeit von Randbedingungen muss man die unabhängigen Variablen passend wählen.

In einem System, in dem die mechanischen und elektrischen Variablen miteinander verknüpft sind, findet man unter Annahme der adiabatischen Zustände das thermodynamische Potential  $H_A$  [49]:

$$H_A = U - S_{ij}T_{ij} - E_n D_n - B_n H_n, \quad (3.7)$$

wobei  $U$  die innere Energie ist. Unter der Annahme, dass die unabhängigen Variablen die Spannung  $\mathbf{T}$  und das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  sind, gilt

$$dH_A = -S_{ij}dT_{ij} - D_n dE_n - B_n dH_n + \Theta d\sigma, \quad (3.8)$$

wobei  $\Theta$  die Temperatur und  $\sigma$  die Entropie sind. Je nach Randbedingungen, die durch die Geometrie und den Schwingungsmodus eines Resonators bestimmt sind, kann entweder die Gleichung (3.7) oder die Gleichung (3.8) angewendet werden. Aus diesen Gleichungen lassen sich die folgenden Gleichungen berechnen [49, 50]

$$\begin{aligned} S_{ij} &= s_{ijkl}T_{kl} + \left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial E_n}\right) E_n + \left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial H_n}\right) H_n + \left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial \sigma}\right) d\sigma, \\ D_n &= \left(\frac{\partial D_n}{\partial T_{ij}}\right) T_{ij} + \varepsilon_{nm}E_m + \left(\frac{\partial D_n}{\partial H_m}\right) H_m + \left(\frac{\partial D_n}{\partial \sigma}\right) d\sigma. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Im Fall eines piezoelektrischen Mediums ist der Wärmeaustausch vernachlässigbar. Daher kann angenommen werden, dass  $\Theta d\sigma = 0$  gilt. Zusätzlich werden bei der Untersuchung der piezoelektrischen Materialien magnetische Effekte nicht betrachtet. Unter diesen Bedingungen nehmen die piezoelektrischen Gleichungen die folgende Form an:

$$\begin{aligned} S_{ij} &= s_{ijkl}T_{kl} + \left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial E_n}\right) E_n, \\ D_n &= \left(\frac{\partial D_n}{\partial T_{ij}}\right) T_{ij} + \varepsilon_{nm}E_m. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Unter der Annahme, dass die Dehnung  $\mathbf{S}$  und das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  unabhängige Variablen sind, lautet das Differential der Gleichung (3.7) wie folgt

$$dH_A = -T_{ij}dS_{ij} - D_ndE_n - B_ndH_n + \Theta d\sigma. \quad (3.11)$$

Anhand der Gleichungen (3.7) und (3.11) können die Ausdrücke berechnet werden [49]:

$$\begin{aligned} T_{ij} &= c_{ijkl}S_{kl} + \left(\frac{\partial T_{ij}}{\partial E_n}\right) E_n + \left(\frac{\partial T_{ij}}{\partial H_n}\right) H_n + \left(\frac{\partial T_{ij}}{\partial \sigma}\right) d\sigma, \\ D_n &= \left(\frac{\partial D_n}{\partial S_{ij}}\right) S_{ij} + \varepsilon_{nm}E_m + \left(\frac{\partial D_n}{\partial H_m}\right) H_m + \left(\frac{\partial D_n}{\partial \sigma}\right) d\sigma. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Im Falle eines piezoelektrischen Materials können der Wärmeaustausch und magnetische Effekte vernachlässigt werden. Die Gleichungen nehmen dann die

folgende Form an:

$$\begin{aligned} T_{ij} &= c_{ijkl} S_{kl} + \left( \frac{\partial T_{ij}}{\partial E_n} \right) E_n, \\ D_n &= \left( \frac{\partial D_n}{\partial S_{ij}} \right) S_{ij} + \varepsilon_{nm} E_m. \end{aligned} \quad (3.13)$$

An dieser Stelle kann ein piezoelektrischer Koeffizient  $\mathbf{d}$  eingeführt werden. Dieser ist wie folgt definiert:

$$d_{nij} = \left( \frac{\partial D_n}{\partial T_{ij}} \right)_{E, \Theta} = \left( \frac{\partial S_{ij}}{\partial E_n} \right)_{T, \Theta}, \quad (3.14)$$

weiter wird ein piezoelektrischer Koeffizient  $\mathbf{e}$  definiert:

$$e_{nij} = \left( \frac{\partial D_n}{\partial S_{ij}} \right)_{E, \Theta} = \left( \frac{-\partial T_{ij}}{\partial E_n} \right)_{S, \Theta}, \quad (3.15)$$

wobei die Relation zwischen den beiden Koeffizienten wie folgt gegeben ist:

$$d_{nij} = e_{nkl} s_{kl ij}^E, \quad e_{nij} = d_{nkl} c_{kl ij}^E. \quad (3.16)$$

Um die Kopplung zwischen den elektrischen und mechanischen Eigenschaften universell darzustellen, wird ein dimensionsloser Kopplungsfaktor  $k$  wie folgt definiert:

$$k^2 = \frac{d^2}{s \cdot \varepsilon}, \quad \text{bzw.} \quad k^2 = \frac{e^2}{c \cdot \varepsilon}, \quad (3.17)$$

wobei die Indizes der Parameter von der Orientierung und von dem Schwingungsmodus des Resonators abhängen. Je größer dieser Parameter ist, desto besser kann das Material die elektrische Energie in mechanische Energie umwandeln (und umgekehrt).

Wenn die mechanische Spannung und das elektrische Feld unabhängige Variablen eines piezoelektrischen Systems sind, gelten die folgenden allgemeinen piezoelektrischen Gleichungen:

$$\begin{cases} \mathbf{S} = \mathbf{s}^E \cdot \mathbf{T} + \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}, \\ \mathbf{D} = \mathbf{d} \cdot \mathbf{T} + \boldsymbol{\varepsilon}^T \cdot \mathbf{E}. \end{cases} \quad (3.18)$$

Liegen die Dehnung und das elektrische Feld als unabhängige Variablen vor, so lauten die piezoelektrischen Gleichungen wie folgt

$$\begin{cases} \mathbf{T} = \mathbf{c}^E \cdot \mathbf{S} - \mathbf{e} \cdot \mathbf{E}, \\ \mathbf{D} = \mathbf{e} \cdot \mathbf{S} + \boldsymbol{\varepsilon}^S \cdot \mathbf{E}. \end{cases} \quad (3.19)$$

Je nach Randbedingungen, Geometrie und Schwingungsmodus eines Resonators müssen die richtigen piezoelektrischen Gleichungen gewählt werden.

### 3.1.4 Symmetrie und Matrixform des Tensors

Die elastische Steifigkeit und die elastische Nachgiebigkeit sind Tensoren der vierten Stufe. Sie bestehen jeweils aus 81 Komponenten. Die piezoelektrischen Koeffizienten sind Tensoren der dritten Stufe und bestehen jeweils aus 27 Komponenten. Die Spannung und Dehnung sind Tensoren der zweiten Stufe und bestehen daher aus jeweils neun Komponenten. Die Anzahl der unabhängigen Parameter ist durch die Symmetrie der Tensoren und durch die Symmetrie der Kristallgitter sehr stark verringert [51].

#### Intrinsische Symmetrie des Tensors

Alle Tensoren zeigen eine so genannte intrinsische Symmetrie, die von der Struktur des Kristalls unabhängig ist. Anhand der Gleichung (3.1) ist die Dehnung  $S_{ij}$  gleich  $S_{ji}$ . Die Indizes  $ij$  können also vertauscht werden, so dass die Anzahl der unabhängigen Komponenten auf sechs beschränkt ist. Ähnlich können die Indizes  $ij$  der piezoelektrischen Tensoren  $d_{kij}$  und  $e_{kij}$  vertauscht werden, so dass höchstens 18 Komponenten des Tensors unabhängig sind.

Im Fall der Steifigkeit und Nachgiebigkeit gibt es nur 21 unabhängige Komponenten, weil nicht nur die Indizes  $ij$  und  $kl$  der Tensoren  $c_{ijkl}$  und  $s_{ijkl}$ , sondern auch die Paare der Indizes  $ij$  und  $kl$  selbst vertauscht werden können, zum Beispiel:

$$c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{jilk} = c_{ijlk} = c_{klij} = \dots \quad (3.20)$$

**Tabelle 3.1:** Korrekturfaktor für die Überführung der Dehnung  $S_{ij}$ , der Steifigkeit  $s_{ijkl}$  und des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{ijk}$  in die Matrixnotation.

$\lambda, \mu$	$f_{korrr}$
$\lambda$ und $\mu \leq 3$	1
entweder $\lambda$ oder $\mu > 3$	2
$\lambda$ und $\mu > 3$	4

Die abgekürzte Matrixnotation der Tensoren nutzt die intrinsische Symmetrie von Tensoren aus. Wenn die Indizes  $ij$  beziehungsweise  $kl$  vertauscht werden können, wird für jede Kombination eine Nummer nach der folgenden Regel zugeordnet [52]

$$11 \rightarrow 1, \quad 22 \rightarrow 2, \quad 33 \rightarrow 3, \quad 23, 32 \rightarrow 4, \quad 31, 13 \rightarrow 5, \quad 12, 21 \rightarrow 6. \quad (3.21)$$

Um die physikalischen Relationen zwischen den Tensoren auch in der Matrixnotation schreiben zu können, müssen Korrekturfaktoren für die Matrixnotation angewendet werden. Der Korrekturfaktor ist von der Stufe des Tensors, den Indizes und anderen Faktoren abhängig. Die Spannung  $T$ , der piezoelektrische Koeffizient  $e$  und die elastische Steifigkeit  $c$  können ohne die Korrekturfaktoren in eine abgekürzte Form gebracht werden [50, 52]:

$$T_{ij} \rightarrow T_\lambda, \quad e_{nij} \rightarrow e_{n\lambda}, \quad c_{ijkl} \rightarrow c_{\lambda\mu}.$$

Die Dehnung  $S$ , der piezoelektrische Koeffizient  $d$  und die Nachgiebigkeit  $s$  werden wie folgt transformiert:

$$f_{korrr} S_{ij} \rightarrow S_\lambda, \quad f_{korrr} d_{nij} \rightarrow d_{n\lambda}, \quad f_{korrr} s_{ijkl} \rightarrow s_{\lambda\mu},$$

wobei die Werte des Korrekturfaktors  $f_{korrr}$  in der Tabelle 3.1 zusammengefasst sind.

### Symmetrie des Tensors aufgrund der Symmetrie des Kristalls

Die Anzahl der unabhängigen Parameter hängt auch von der Symmetrie des Kristalls ab. Wenn ein Kristall keinerlei Symmetrie aufweist, beispielsweise in



einem triklinen System (die Punktgruppe 1), gibt es 21 Komponenten des Steifigkeitstensors, 18 Komponenten des piezoelektrischen Tensors und Sechs dielektrische Komponenten. Wenn die Symmetrie des Kristalls steigt, sinkt die Anzahl der unabhängigen Parameter. Bei höchstmöglicher Symmetrie, in kubischen Systemen (die Punktgruppe 23), gibt es nur drei Komponenten der Steifigkeit, eine piezoelektrische Komponente und eine dielektrische Komponente.

Der Langasit hat eine trigonale Symmetrie und gehört zur Punktgruppe 32. In diesem Fall gibt es sechs Komponenten des Steifigkeitstensors, zwei Komponenten der piezoelektrischen Koeffizienten und zwei dielektrische Konstanten. Die gesamte Matrix aller Komponenten

$$\begin{bmatrix} \mathbf{C} & \mathbf{d}^T \\ \mathbf{d} & \boldsymbol{\varepsilon} \end{bmatrix} \quad (3.22)$$

wird wie folgt dargestellt:

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 & d_{11} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 & -d_{11} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} & 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{14} & c_{66} & 0 & -2d_{11} & 0 \\ \hline d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 & \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} & 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}, \quad (3.23)$$

wobei  $c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$  ist.

### 3.1.5 Steifigkeit und Nachgiebigkeit

Der in Gleichung (3.5) dargestellte Zusammenhang zwischen der Steifigkeit und der Nachgiebigkeit kann in der abgekürzten Matrixform geschrieben werden [49]:

$$s_{ij} = \frac{(-1)^{i+j} \Delta_{ij}^c}{\Delta_c}, \quad \text{bzw.} \quad c_{ij} = \frac{(-1)^{i+j} \Delta_{ij}^s}{\Delta_s} \quad (3.24)$$

wobei  $\Delta^c$  die Determinante der Steifigkeit,  $\Delta^s$  die Determinante der Nachgiebigkeit,  $\Delta_{ij}^c$  die Determinante der Steifigkeit ohne die Zeile  $i$  und die Spalte  $j$ , und  $\Delta_{ij}^s$  die Determinante der Nachgiebigkeit ohne die Zeile  $i$  und die Spalte  $j$  sind.

## 3.2 Mechanische und elektrische Verluste

Die Admittanz eines verlustfreien Resonators ist bei der Resonanzfrequenz unendlich, ebenso sollte die Impedanz eines solchen Resonators bei der Antiresonanzfrequenz unendlich werden. In realen Systemen ist dies jedoch nicht der Fall. Aufgrund der Viskosität des Resonatormaterials ist eine akustische Welle nach einer bestimmten Zeit vollständig gedämpft. Auch elektrische Verluste tragen zur Dämpfung bei, da die Leitfähigkeit von Langasit bei hohen Temperaturen endlich ist. Die genannten Eigenschaften können mit Hilfe eines physikalischen Modells eines Resonators beschrieben werden.

### 3.2.1 Leitfähigkeit und dielektrischer Koeffizient

Ein Kondensator besteht aus zwei elektrisch leitenden Platten und einem isolierenden Dielektrikum, welches sich zwischen den Platten befindet. Die Relation zwischen dem elektrischen Feld und der elektrischen Flußdichte wird durch Gleichung (3.6) ausgedrückt.

Wenn das Dielektrikum kein perfekter Isolator ist, kommt es zu einem Energieverlust durch einen fließenden Strom. Um diesen Verlust berücksichtigen zu können, wird ein komplexer dielektrischer Koeffizient  $\varepsilon^*$  eingeführt, der wie folgt definiert ist

$$\varepsilon^* = \varepsilon - j \frac{\sigma}{\omega} \quad (3.25)$$

wobei  $\sigma$  die Leitfähigkeit des Dielektrikums und  $\omega$  die Kreisfrequenz sind. Die elektrische Impedanz eines Kondensators hängt von der Kreisfrequenz  $\omega$  und der verlustbehaltenden Kapazität  $\hat{C}$  ab. Sie ist gleich  $Z = (j\omega\hat{C})^{-1}$ . Folglich

gilt:

$$Z = (j\omega\hat{C})^{-1} = (j\omega\varepsilon^* \frac{A}{d})^{-1} = \left( j\omega\varepsilon \frac{A}{d} + \sigma \frac{A}{d} \right)^{-1}. \quad (3.26)$$

Der Kehrwert der Impedanz  $Z$  ist die Summe der folgenden Kehrwerte:

$$\frac{1}{Z} = \left( \frac{1}{j\omega C} \right)^{-1} + R^{-1}, \quad (3.27)$$

wobei  $C$  die reine Kapazität des Kondensators und  $R$  der Widerstand des Dielektrikums sind. Gleichung (3.27) bedeutet, dass die elektrische Impedanz eines Kondensators mit leitendem Dielektrikum der Impedanz eines RC-Gliedes entspricht.

### 3.2.2 Steifigkeit und Viskosität

In einem idealen Resonator sollte sich eine akustische Welle ohne jegliche Dämpfung bewegen können. Bei einem realen Resonator zeigt sich, dass die Amplitude der Schwingung mit fortlaufender Zeit kleiner wird. Die Viskosität, die mit steigender Temperatur zunimmt, beschreibt die mechanische Dämpfung.

Ähnlich wie beim dielektrischen Koeffizienten kann an dieser Stelle eine komplexe Steifigkeit  $c^*$  eingeführt werden:

$$c^* = c + j\omega\eta = c(1 + j\xi). \quad (3.28)$$

Die Newtonsche Bewegungsgleichung unter Berücksichtigung der Viskosität, lautet [50]:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \eta \frac{\partial^3 u}{\partial x^2 \partial t} = \left( c + \eta \frac{\partial}{\partial t} \right) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \quad (3.29)$$

Unter der Annahme, dass das elektrische Feld periodisch mit der Kreisfrequenz  $\omega$  schwingt, gilt  $\partial/\partial t \rightarrow j\omega$ . Damit ergibt sich aus den Gleichungen (3.28) und (3.29) die folgende Bewegungsgleichung:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = (c + j\omega\eta) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = c^* \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \quad (3.30)$$

### 3.2.3 Piezoelektrischer Koeffizient

Der Imaginärteil des piezoelektrischen Koeffizienten entspricht der Phasenverschiebung zwischen dem elektrischen Feld und der mechanischen Bewegung. Der komplexe piezoelektrische Koeffizient, kann genauso wie im Fall des dielektrischen Koeffizienten und der Steifigkeit wie folgt dargestellt werden

$$d^* = d + j\omega\varsigma = d(1 + j\tau). \quad (3.31)$$

Die physikalische Erklärung dieses Koeffizienten ist nicht eindeutig. Sherrit [53] und Smits [54] vermuten, dass die Verzögerung zwischen dem elektrischen Signal und der mechanischen Reaktion durch die Bewegung der Domänenwände verursacht wird und klein bleibt. Es wird behauptet, dass in homogenen Langasit-Einkristallen der Imaginärteil dieses Koeffizienten nahezu Null wird. Bei den nachfolgenden Gleichungen wird dieser Parameter vernachlässigt.

## 3.3 Messmethoden

Um die Materialparameter eines Resonators zu bestimmen, können unterschiedliche Messmethoden eingesetzt werden. Mit Hilfe des Puls-Echo-Verfahrens können die Geschwindigkeiten der akustischen Wellen im Material bestimmt werden. Dieses Verfahren ist aus technischen Gründen nur für niedrige Temperaturen anwendbar. Das RUS<sup>2</sup> Verfahren, welches vom Puls-Echo-Verfahren abstammt, weist einen erweiterten Einsatzbereich auf. Der Langasit wurde mit diesem Verfahren bis 500 K untersucht [55]. Das Puls-Echo-Verfahren wurde benutzt, um die Steifigkeit von Langasit bei Raumtemperatur zu ermitteln.

Mit Hilfe von Impedanzmessungen und des nachfolgenden Fits eines physikalischen Modells wurden die Materialparameter bestimmt. Dieses Verfahren kann auch bei höheren Temperaturen verwendet werden, solange das Material zu Schwingungen angeregt werden kann. Da dieses Verfahren nur relativ unge-

---

<sup>2</sup>Resonant Ultrasound Spectroscopy

naue Absolutwerte liefert, wurden die Materialdaten bei Raumtemperatur mit Hilfe der Ergebnisse des Puls-Echo-Verfahrens kalibriert.

Die im Folgenden verwendeten Kristallschnitte folgen der IEEE-Notation, welche im Anhang B beschrieben wird.

### 3.3.1 Puls-Echo-Verfahren

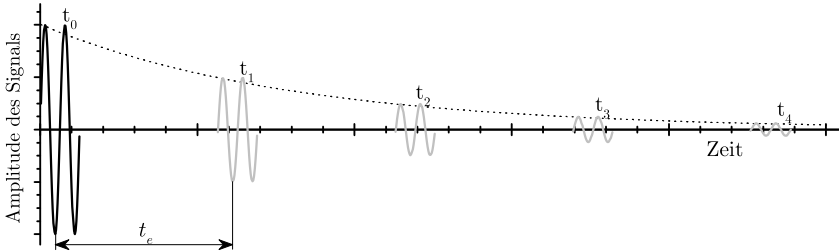
#### Prinzip

Zur Untersuchung der akustischen Eigenschaften der Materialien werden häufig Ultraschallmethoden angewendet [22, 52, 56]. Ein Hochfrequenzimpulsgenerator erzeugt HF-Impulse im Mikrosekunden-Zyklus. Diese werden mit einem Wandler in eine akustische Welle umgewandelt, die sich dann in dem zu untersuchenden Material ausbreitet. Als Wandler wird normalerweise Quarz verwendet, welcher gleichzeitig als Sender und Empfänger dient. Die akustische Welle wird an der gegenüberliegenden freien Oberfläche der Probe reflektiert und vom Wandler zurück in elektrische Impulse umgewandelt. Der Zeitabstand  $t_e$  zwischen dem Impuls und dem Echo wird gemessen. Mit der bekannten Laufstrecke kann daraus die Wellengeschwindigkeit bestimmt werden. Um die Zeitabstände zwischen den Impulsen und deren Echos genauer bestimmen zu können, wurde nicht der Zeitabstand gemessen, sondern die Zykluslänge des Impulsgenerators. Diese wird so angepasst, dass das Echo von dem nächsten generierten Signal überdeckt wird. Diese Erweiterung des Puls-Echo-Verfahrens wurde von Papadakis eingeführt [57].

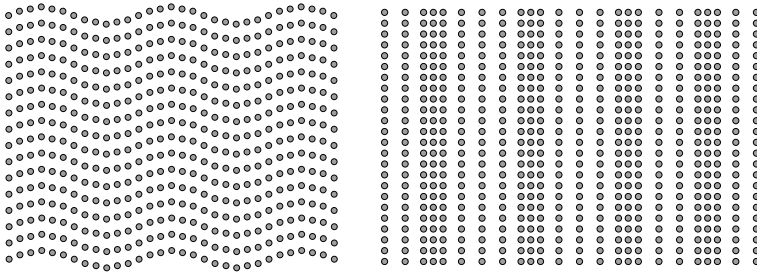
Anhand der Frequenz  $\nu_e$ , welche die Zykluslänge bestimmt, wird die Wellengeschwindigkeit im Material berechnet

$$v = \nu_e 2d, \tag{3.32}$$

wobei  $d$  die Dicke der Probe ist. Die exponentiell abfallende Amplitude des Echos wird zur Bestimmung der Dämpfung verwendet.



**Abbildung 3.1:** Prinzip der Puls-Echo Methode. Ein Hochfrequenzsignal aus einer HF-Quelle (schwarz) und seine Echos (grau) werden registriert. Der Zeitabstand  $t_e$  zwischen dem Signal und dem Echo wird gemessen, um die Wellengeschwindigkeit im Material zu bestimmen.



**Abbildung 3.2:** Transversalwelle (links) und Longitudinalwelle (rechts) in einem elastischen Medium. Im Fall einer Longitudinalwelle verschieben sich die Teilchen in der Richtung der Ausbreitung, wobei bei einer Transversalwelle eine Verschiebung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung stattfindet.

Für ein nicht-piezoelektrisches Material wird die Wellengeschwindigkeit als

$$v = \sqrt{\frac{c_{eff}}{\rho}} \quad (3.33)$$

definiert, wobei  $c_{eff}$  die effektive Steifigkeit und  $\rho$  die Kristalldichte sind. Eine akustische Welle kann in einem elastischen Material entweder in Form einer Transversalwelle oder einer Longitudinalwelle übertragen werden (siehe Abb. 3.2). Zusätzlich, je nach Kristallorientierung, ändert sich die effektive Steifigkeit: im Fall einer Longitudinalwelle in der X-Richtung ist die effektive Steifigkeit gleich  $c_{11}$ , in der Y-Richtung ist sie gleich  $c_{22}$  und in der Z-Richtung

ist sie gleich  $c_{33}$ . Durch zusätzliche Verwendung der Transversalschwingung und verschiedener Kristallorientierungen können alle Materialparameter bestimmt werden. Im Fall eines piezoelektrischen Materials müssen elektrische Effekte betrachtet werden. Es wird die Christoffel-Gleichung benutzt [50]

$$\left| c_{ijkl}^E n_j n_l + \frac{n_j n_l n_m n_n e_{mij} e_{nkl}}{n_r \varepsilon_{rs}^S n_s} - \delta_{ik} \rho v^2 \right| = 0. \quad (3.34)$$

Die Größe  $n$  ist der Einheitsvektor in Wellenrichtung.

### 3.3.2 Impedanzmessungen

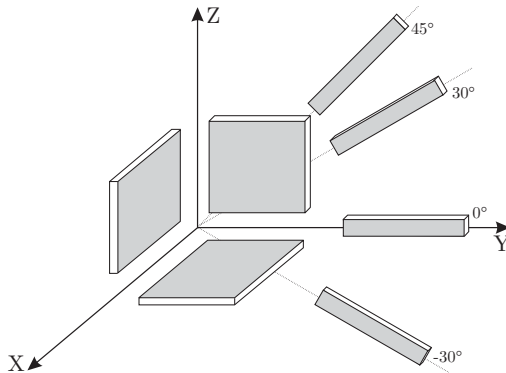
Bei den Impedanzmessungen wird die elektrische Impedanz des Resonators in der Nähe seiner Resonanzfrequenz gemessen. Das gesamte Spektrum wird danach mit einem physikalischen Modell gefittet. Die aus den Resonanzspektren ermittelten Größen liefern dabei Informationen, die zur Bestimmung der Materialparameter benötigt werden. Unter der Voraussetzung von stabilen Elektroden kann dieses Verfahren prinzipiell bis zum Schmelzpunkt des Langasits angewendet werden.

## 3.4 Verwendete Schwingungsmodi

Zur Bestimmung der mechanischen und piezoelektrischen Eigenschaften eines Resonators mit einer trigonalen Symmetrie, der zur Punktgruppe 32 gehört, sind mehrere Kristallschnitte und Schwingungsmodi zu beachten [11] (siehe Abb. 3.3):

### Längenschwingung

Je nach Schnittorientierung hängt die Längenschwingung von unterschiedlichen Parametern ab. Die Kristallschnitte können so ausgewählt werden, dass bis zu vier unterschiedliche Nachgiebigkeitskomponenten und zwei piezoelektrische Koeffizienten bestimmt werden können.



**Abbildung 3.3:** Die optimalen Geometrien der Proben, die zur Bestimmung der Materialparameter angewendet werden müssen [11, 50]. Die vier Stäbchen liefern über die Längenschwingung Informationen über die fünf Nachgiebigkeitskomponenten und die zwei piezoelektrischen Koeffizienten. Dabei werden die (XY) und (ZY) Schnitte zur Bestimmung der zwei dielektrischen Koeffizienten verwendet. Der (YZ) Schnitt entkoppelt die zwei Nachgiebigkeitskomponenten  $s_{44}$  und  $s_{13}$  (mit Hilfe einer Flächenschwingung) und führt zur Bestimmung der Nachgiebigkeit  $s_{12}$  (mit Hilfe der Dickenschwingung).

### Scherschwingung

Scherschwingung eines (YZ) Resonators ist durch die Steifigkeit  $c_{66}$  und den piezoelektrischen Koeffizienten  $e_{26}$  festgelegt. Die Bestimmung weiterer Scherkoeffizienten, wie z. B.  $c_{44}$  oder  $c_{55}$ , ist mittels der Scherschwingung unmöglich, da der Langasit in Z-Richtung keine Piezoelektrizität zeigt. Anhand der Steifigkeit  $c_{66}$  kann auch eine Nachgiebigkeitskomponente bestimmt werden. Bei den Proben mit anderen Kristallorientierungen könnten zusätzliche Schwingungsmodi auftreten und den Grundton „verrauschen“.

### Flächenscherschwingung

Mit Hilfe der Flächenscherschwingung können die Nachgiebigkeitskoeffizienten  $s_{44}$  bzw.  $s_{55}$  ermittelt werden.

Diese Schwingungsmodi werden im folgenden näher beschrieben werden.



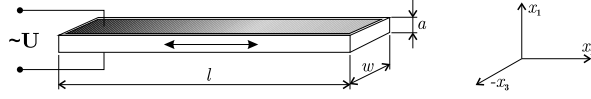


Abbildung 3.4: Längen-Schwingung eines (XYt) 0° Resonators

### 3.4.1 Längenschwingung

Die Längenschwingung kann zur Bestimmung der Komponenten des Nachgiebigkeitstensors  $s_{ij}$  verwendet werden, der eine lineare Verformung des Resonators beschreibt. Im Fall von Langasit sind aufgrund der Symmetrie des Tensors die Komponenten  $s_{11}$ ,  $s_{33}$ ,  $s_{13}$ ,  $s_{14}$  und  $s_{44}$  zu bestimmen, wobei die Komponenten  $s_{13}$  und  $s_{44}$  gekoppelt sind. Das hier dargestellte Modell ist eine Erweiterung des Modells eines idealen Resonators [49].

Angenommen wird ein stabförmiger Resonator (siehe Abb. 3.4) mit der Länge  $l$  und Elektroden senkrecht zur Länge. Da die Breite  $w$  und die Dicke  $a$  des Resonators deutlich kleiner als die Länge sind, kann er zu einer Längenschwingung angeregt werden. Das Verhalten kann mit einem eindimensionalen Modell angenähert werden, in dem die Richtungen  $x_1$  und  $x_3$  außer Acht gelassen werden können. Da der Resonator sich ungehindert in der  $x_2$ -Richtung ausdehnen kann, wird die Spannung  $\mathbf{T}$  als unabhängige Variable gewählt. Dabei wird auch das elektrische Feld als unabhängige Variable betrachtet. Die Spannung ist nur in der Schwingungsrichtung wirksam, das heißt  $T_1 = T_3 = T_4 = T_5 = T_6 = 0$  (Matrix-Schreibweise). An den Elektrodenflächen gilt für das elektrische Potenzial  $E_2 = E_3 = 0$ . Da die Dicke des Resonators sehr gering ist, gilt  $E_2 = E_3 = 0$  für das gesamte Volumen. Unter diesen Voraussetzungen nehmen die piezoelektrischen Gleichungen die folgende Form an:

$$\begin{cases} S_2 = s_{22}^E T_2 + d_{12} E_1, \\ D_1 = d_{12} T_2 + \varepsilon_{11}^T E_1, \end{cases} \quad (3.35)$$

wobei die Dehnung  $S_2$  gleich  $\partial u_2 / \partial x_2$  ist. Um die Schreibweise zu vereinfachen werden in den weiteren Gleichungen die Indizes für die Nachgiebigkeit bei einem konstanten elektrischen Feld  $s^E$  und der dielektrische Koeffizient bei einer konstanten mechanischen Spannung  $\varepsilon^T$  weggelassen. Mit dem Kopplungsfaktor

$$k_{12}^2 = \frac{d_{12}^2}{s_{22}\varepsilon_{11}}, \quad (3.36)$$

und nach entsprechender Umformung, ergeben sich die folgenden piezoelektrischen Gleichungen

$$\begin{cases} T_2 = \frac{1}{s_{22}} \frac{\partial u_2}{\partial x_2} - \frac{d_{12}}{s_{22}} E_1 \\ D_1 = \frac{d_{12}}{s_{22}} \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \varepsilon_{11}(1 - k_{12}^2) E_1. \end{cases} \quad (3.37)$$

Diese piezoelektrischen Gleichungen sind nur im Fall eines idealen Resonators erfüllt. Es müssen jedoch elektrische und mechanische Verluste betrachtet werden. Anstelle des piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{12}$  wird nach Gleichung (3.31) ein komplexer Koeffizient  $d_{12}^*$  verwendet. Die dielektrische Konstante  $\varepsilon_{11}$  wird durch die komplexe Konstante  $\varepsilon_{11}^*$  nach Gleichung (3.25) ersetzt. Die elastische Nachgiebigkeit  $s_{22}$  wird zunächst durch  $\frac{1}{s} \sim c$  ersetzt<sup>3</sup>, und weiterhin nach Gleichung (3.28) durch einen komplexen mechanischen Koeffizienten  $c^*$  wie folgt ersetzt:

$$\frac{1}{s_{22}} + j\omega\eta \equiv c + j\omega\eta \equiv c(1 + j\xi) = c^*. \quad (3.38)$$

Die piezoelektrischen Gleichungen, welche die Verluste im Material berücksichtigen, lauten wie folgt:

$$\begin{cases} T_2 = c^* \frac{\partial u_2}{\partial x_2} - d_{12}^* c^* E_1, \\ D_1 = d_{12}^* c^* \frac{\partial u_2}{\partial x_2} + \varepsilon_{11}^*(1 - k^2) E_1, \end{cases} \quad (3.39)$$

wobei der Kopplungsfaktor  $k^2$  unter Berücksichtigung der Verluste  $k_{12}^2$  entspricht:

$$k^2 = \frac{(d_{12}^*)^2 c^*}{\varepsilon_{11}^*}. \quad (3.40)$$

---

<sup>3</sup>Trotz dieser Näherung ist die Gleichwertigkeit  $s_{22} = 1/c_{22}$  **nicht gegeben**, weil sowohl  $s_{22}$  als auch  $c_{22}$  Komponenten der Tensoren sind! Es gilt folgende Relation zwischen den Tensoren:  $C = S^{-1}$ .

Die Bewegungsgleichung  $\partial T / \partial x = \rho \partial^2 u / \partial t^2$  lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$\rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = c^* \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_2^2} - d_{12}^* c^* \frac{\partial E_1}{\partial x_2}, \quad (3.41)$$

wobei  $E_1$  von  $x_2$  unabhängig ist. Unter Annahme einer harmonischen Schwingung mit  $E_1 = E_0 e^{j\omega t}$ , folgt  $\partial / \partial t \rightarrow j\omega$ . Damit erhält man die folgende Bewegungsgleichung:

$$c^* \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_2^2} + \omega^2 \rho u_2 = 0 \quad (3.42)$$

mit einer allgemeinen Lösung für die Verschiebung  $u_2$  [49]:

$$u_2 = \left( A \sin \left( \frac{\omega x_2 \sqrt{\rho}}{\sqrt{c^*}} \right) + B \cos \left( \frac{\omega x_2 \sqrt{\rho}}{\sqrt{c^*}} \right) \right) e^{j\omega t}. \quad (3.43)$$

Da keine Spannung an den freien Flächen senkrecht zur  $x_2$ -Achse in diesem Schwingungsmodus auftreten kann, muss die Randbedingung  $T_2 = 0$  für  $x_2 = 0$  und  $x_2 = l$  erfüllt sein. Damit ergibt sich aus den Gleichungen (3.39) und (3.43)

$$A = \frac{d_{12}^* \sqrt{c^*} E_0}{\omega \sqrt{\rho}}, \quad B = A \left( \cot \left( \frac{l\omega \sqrt{\rho}}{\sqrt{c^*}} \right) - \left( \sin \left( \frac{l\omega \sqrt{\rho}}{\sqrt{c^*}} \right) \right)^{-1} \right). \quad (3.44)$$

Der Strom  $I$ , der durch einen Resonator fließt, berechnet sich wie folgt

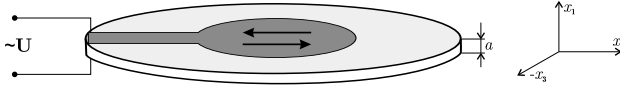
$$I = w \int_0^l \frac{\partial D_1}{\partial t} dx_2, \quad (3.45)$$

und die elektrische Spannung  $V$  lautet wie folgt

$$V = \int_0^a E_1 dx_1. \quad (3.46)$$

Anhand der Gleichungen (3.37), (3.43), (3.44), (3.45) und (3.46) lautet die Admittanz eines Resonators wie folgt

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{I}{V} = j\omega \frac{lw}{a} \varepsilon_{11}^* \left\{ 1 - k^2 + k^2 \frac{2\sqrt{c^*}}{l\omega \sqrt{\rho}} \tan \left( \frac{l\omega \sqrt{\rho}}{2\sqrt{c^*}} \right) \right\}. \quad (3.47)$$



**Abbildung 3.5:** Dickenscherschwung

Mit den Abkürzungen

$$\alpha = \frac{l\omega\sqrt{\rho}}{\sqrt{c^*}} \quad (3.48)$$

und

$$C_0 = \varepsilon_{11}^* \frac{lw}{a} \quad (3.49)$$

vereinfacht sich die Gleichung (3.47) zu

$$Y = j\omega C_0 \left\{ 1 - k^2 + k^2 \frac{2}{\alpha} \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right\}. \quad (3.50)$$

Wenn die Verluste vernachlässigt werden können, entspricht die Gleichung (3.50) der Admittanz des entsprechenden Resonators die von Mason berechnet worden ist [49].

### 3.4.2 Dickenscherschwung

Die Dickenscherschwung wird zur Bestimmung der Scherungskomponente  $c_{66}$  ausgenutzt. Wenn die Dicke des Resonators deutlich kleiner als die anderen Dimensionen ist, kann ein eindimensionales Modell zur Beschreibung der Schwingung angewendet werden. Dadurch verschwinden die Ableitungen in den zur Y-Achse orthogonalen Richtungen.

Angenommen wird ein (YZ) Resonator mit einer Dicke  $a$  (siehe Abb. 3.5). Die kreisförmigen Elektroden befinden sich in der Mitte der Y-Flächen des Resonators. Dadurch verlaufen die elektrischen Feldlinien parallel zur Y-Achse nur im Bereich der Elektroden. Auf den Randbereich wirkt kein elektrisches Feld, so dass die beiden Y-Flächen quasi eingespannt sind. Daher wird die Dehnung

**S** als unabhängige Variable gewählt. Das elektrische Feld wird auch als unabhängige Variable betrachtet. Zusätzlich wird angenommen, dass die Elektrodenbeschichtung nur einen sehr geringen Einfluss auf die Resonanzfrequenz hat, da die Elektrodendicke deutlich kleiner als die Dicke des Resonators ist. Unter diesen Bedingungen lauten die piezoelektrischen Gleichungen des Resonators wie folgt [49, 58]

$$\begin{aligned} T_6 &= c_{66}^E \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + e_{26} \frac{\partial \phi}{\partial x_2}, \\ D_2 &= e_{26} \frac{\partial u_1}{\partial x_2} - \varepsilon_{22} \frac{\partial \phi}{\partial x_2}. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Ähnlich wie bei der Längenschwingung, wird an dieser Stelle die Dämpfung in Form einer Viskosität  $\eta$  eingeführt:

$$\begin{aligned} T_6 &= c_{66} \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \eta \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_2 \partial t} + e_{26} \frac{\partial \phi}{\partial x_2}, \\ D_2 &= e_{26} \frac{\partial u_1}{\partial x_2} - \varepsilon_{22} \frac{\partial \phi}{\partial x_2}. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Die Bewegungsgleichung und die Maxwellgleichung für die elektrische Verschiebung lauten wie folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial T_6}{\partial x_2} &= \rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2}, \\ \frac{\partial D_2}{\partial x_2} &= 0. \end{aligned} \quad (3.53)$$

Unter Annahme einer harmonischen Schwingung mit  $e^{j\omega t}$  gilt  $\partial/\partial t \rightarrow j\omega$ . Damit führen die Gleichungen (3.52) und (3.53) zu den folgenden Differentialgleichungen

$$\begin{aligned} \left( c_{66}^E + \frac{e_{26}^2}{\varepsilon_{22}} + j\omega\eta \right) \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_2^2} + \omega^2 \rho u_1 &= 0, \\ e_{26} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_2^2} - \varepsilon_{22} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_2^2} &= 0. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Die Viskosität  $\eta$  und die piezoelektrisch verstärkte Steifigkeit  $c + \frac{e^2}{\varepsilon}$  können ähnlich wie in Gleichung (3.38) durch eine komplexe Materialkonstante  $c^*$  ersetzt werden

$$c_{66}^E + \frac{e_{26}^2}{\varepsilon_{22}} + j\omega\eta \equiv c_{66}^D + j\omega\eta \equiv c_{66}^D(1 + j\xi) = c^*. \quad (3.55)$$

Anhand der Differentialgleichung

$$c^* \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_2^2} + \omega^2 \rho u_1 = 0 \quad (3.56)$$

und unter der Annahme eines harmonisch schwingenden elektrischen Feldes kann man eine allgemeine Lösung angeben

$$u_1 = \left( A \sin \left( \frac{\omega x_2 \sqrt{\rho}}{\sqrt{c^*}} \right) + B \cos \left( \frac{\omega x_2 \sqrt{\rho}}{\sqrt{c^*}} \right) \right) e^{j\omega t}. \quad (3.57)$$

Anhand des elektrischen Teiles der Gleichung (3.54) wird das elektrische Potential berechnet

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x_2^2} = \frac{e_{26}}{\varepsilon_{22}} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_2^2} \quad \text{und} \quad \phi = \iint \left( \frac{e_{26}}{\varepsilon_{22}} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_2^2} \right) dx_2^2. \quad (3.58)$$

Aus den Gleichungen (3.57) und (3.58) kann man ein Potential  $\phi$  berechnen

$$\phi = \left[ \frac{e_{26}}{\varepsilon_{22}} \left( A \sin \left( \frac{\omega x_2 \sqrt{\rho}}{\sqrt{c^*}} \right) + B \cos \left( \frac{\omega x_2 \sqrt{\rho}}{\sqrt{c^*}} \right) \right) + C x_2 + D \right] e^{j\omega t}, \quad (3.59)$$

und anhand Gleichung (3.52) kann man die Spannung  $T_6$  und die dielektrische Verschiebung  $D_2$  berechnen

$$T_6 = \left[ c^* \frac{\omega \sqrt{\rho}}{\sqrt{c^*}} \left( A \cos \left( \frac{\omega x_2 \sqrt{\rho}}{\sqrt{c^*}} \right) - B \sin \left( \frac{\omega x_2 \sqrt{\rho}}{\sqrt{c^*}} \right) \right) + C e_{26} \right] e^{j\omega t}, \quad (3.60)$$

$$D_2 = -\varepsilon_{22} C e^{j\omega t}.$$

In diesem Gleichungssystem gibt es vier unbekannte Variablen. Daher müssen vier Randbedingungen gefunden werden, um die Gleichungen eindeutig zu lösen:

1. An der Kristalloberfläche ist die Spannung gleich Null:

- $T_6(x_2 = 0) = 0$ ,
- $T_6(x_2 = a) = 0$ .

2. Das elektrische Potential an beiden Elektroden wird wie folgt definiert:

- $\phi(x_2 = 0) = \phi_0 e^{j\omega t}$ ,
- $\phi(x_2 = a) = -\phi_0 e^{j\omega t}$ .

Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen lassen sich die Parameter  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $D$  bestimmen

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{2e_{26}\varepsilon_{22}\phi_0}{c^*\varepsilon_{22}k_q a - 2e_{26}^2 \tan\left[\frac{k_q a}{2}\right]}, \\
 B &= \frac{2e_{26}\varepsilon_{22}\phi_0}{2e_{26}^2 - c^*\varepsilon_{22}k_q a \cot\left[\frac{k_q a}{2}\right]}, \\
 C &= -\frac{2c^*\varepsilon_{22}k_q \phi_0}{c^*\varepsilon_{22}k_q a - 2e_{26}^2 \tan\left[\frac{k_q a}{2}\right]}, \\
 D &= \frac{c^*\varepsilon_{22}k_q \phi_0 a}{c^*\varepsilon_{22}k_q a - 2e_{26}^2 \tan\left[\frac{k_q a}{2}\right]},
 \end{aligned} \tag{3.61}$$

wobei  $k_q$  gleich  $\omega\sqrt{\rho/c^*}$  ist.

Der elektrische Strom, der durch einen Resonator fließt, lässt sich durch die Elektrodenfläche  $A_e$  und die elektrische Verschiebung  $D_2$  ausdrücken:

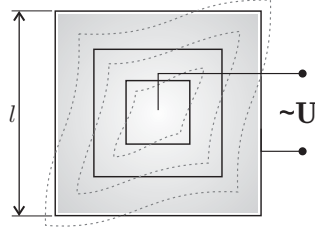
$$I = \frac{\partial}{\partial t} \int D_2 dA_e = -j\omega\varepsilon_{22}A_e C e^{j\omega t}. \tag{3.62}$$

Das elektrische Potential lautet  $U = 2\phi_0 e^{j\omega t}$ . Die Impedanz eines Resonators ergibt sich anhand dieser Gleichungen wie folgt:

$$Z = U/I = -\frac{2\phi_0}{j\omega\varepsilon_{22}A_e C e^{j\omega t}} \tag{3.63}$$

und daraus

$$Z = \frac{a}{j\omega\varepsilon_{22}A_e} \left(1 - k_t^2 \frac{2}{\alpha} \tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)\right), \tag{3.64}$$



**Abbildung 3.6:** Die Flächenscherschwingung

wobei  $\alpha = \omega a \sqrt{\rho/c^*}$  ist. Der Faktor  $k_t^2$  ist wie folgt definiert

$$k_t^2 = \frac{e_{26}^2}{c^* \varepsilon_{22}}. \quad (3.65)$$

### 3.4.3 Flächenscherschwingung

Die bisher diskutierten Schwingungsmodi können zur Bestimmung der Scherkomponenten  $s_{44}$  und  $s_{55}$  nicht angewendet werden. Diese Moden würden Resonatorschnitte benötigen, bei denen die Kristalle der Punktgruppe 32 keine piezoelektrischen Eigenschaften zeigen. Um diese Scherkomponenten zu bestimmen, muss ein Resonator zur Flächenscherschwingung angeregt werden.

In diesem Schwingungsmodus dehnt sich die Oberfläche des Resonators senkrecht zur Richtung des elektrischen Feldes (siehe Abb. 3.6). Da diese Schwingung ein zweidimensionales Modell erfordert, wird hier nur zusammenfassend die Näherung der Lösung nach [50, 59, 60] für die Resonanzfrequenz dargestellt. Für einen (YZ) Resonator mit der Kantenlänge  $l$  und der Dichte  $\rho$  ist die Resonanzfrequenz gleich

$$f_r = \frac{\kappa \Delta}{\pi l} \sqrt{\frac{1}{\rho s_{55}^E}}, \quad (3.66)$$

wobei  $\kappa$  eine Lösung der trigonometrischen Gleichung  $\tan \kappa + \kappa = 0$ , und damit



ungefähr  $\kappa \cong 2,0288$  ist.  $\Delta$  ist ein Korrekturfaktor, der gleich

$$\Delta = 1 - \frac{1}{2\kappa} \left( \frac{\kappa^2 - 2}{\kappa^2 + 2} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{s_{11}^E + s_{33}^E}{2s_{55}^E}} \quad (3.67)$$

ist.



## 4 Messungen und Ergebnisse

Die Langasitproben wurden mit Hilfe des Czochralski-Verfahrens im Institut für Kristallzüchtung (IKZ, Berlin) hergestellt [13]. Die Ausgangsstoffe  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  (Reinheit 4N) wurden im stöchiometrischen Verhältnis gemischt und kalziniert. Danach wurde das Material erhitzt und aus einem Ir-Tiegel mit einer Geschwindigkeit von 1,5 mm/h gezogen. Um die Verdampfung des Galliumoxides zu minimieren, erfolgte die Herstellung in einer  $\text{N}_2$ -2 %  $\text{O}_2$ -Atmosphäre.

Die in der Tabelle 4.1 dargestellten Ergebnisse der analytischen Verfahren WDX-Analyse<sup>1</sup> und quantitative ICP<sup>2</sup> haben die Zusammensetzung des Langasits entsprechend der Summenformel bestätigt. Es wurden lediglich kleinere Abweichungen der Galliumkonzentration beobachtet. Die Ursache der stöchiometrischen Abweichungen der Zusammensetzung ist die Tendenz des Galliumsuboxides  $\text{Ga}_2\text{O}$  bei höheren Temperaturen zu verdampfen [9,18,19,23]. Um diesen Effekt zu minimieren, wird üblicherweise ein Überschuss von ca. 2%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  verwendet.

---

<sup>1</sup>engl. *Wavelength Dispersive X-ray*, Wellenlängendispersive  
Röntgenmikrobereichsanalyse

<sup>2</sup>engl. *Inductively Coupled Plasma emission spectrometry*, induktiv gekoppelte  
Plasma-Emmissionsanalyse

**Tabelle 4.1:** Zusammensetzung der verschiedenen Langasitproben bestimmt mittels ICP- und WDX-Analysen und die berechnete Zusammensetzung eines perfekten  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  Kristalls. Die Ergebnisse sind in Gew.-% dargestellt.

Probe	%La		%Ga		%Si		%O
	ICP	WDX	ICP	WDX	ICP	WDX	WDX
IKZ	41,08	40,71	33,68	33,80	2,83	2,72	22,08
Axtal	41,07	40,39	33,68	33,59	2,74	2,81	19,19
Fukuda	41,40	40,55	33,53	33,89	2,80	2,79	19,04
Mitsubishi	41,39	39,79	33,93	33,86	2,78	2,78	21,67
<b>Mittelwert</b>	41,23	40,36	33,71	33,78	2,79	2,77	20,49
Berechnet LGS	40,96		34,26		2,76		22,02

## 4.1 Diffusionsexperimente

### 4.1.1 Sauerstoff

Um die Sauerstofftransportmechanismen in Langasit zu untersuchen, wurde der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Langasit sowohl in Einkristallen als auch in polykristallinem Material bestimmt. Die Messungen an den Einkristallen lieferten Informationen über die Volumendiffusion. Dem gegenüber resultierten aus den Messungen am polykristallinen Material getrennte Information über Volumen- und Korngrenzendiffusion.

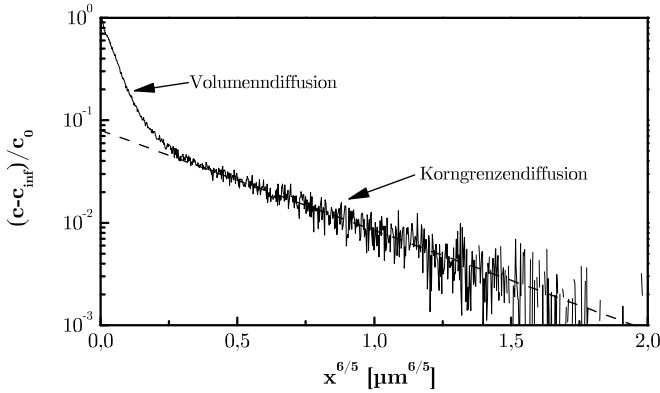
Die polykristallinen Proben sind von H. Seh, MIT, präpariert worden. Stöchiometrische Mengen von Galliumoxid, Lanthanoxid und Siliziumoxid wurden gemischt und danach in der Kugelmühle gemahlen. Das Pulver wurde danach zu Tabletten gepresst und im Ofen bei 1450 °C für 10 Stunden gesintert. Weiterhin wurden Tabletten mit 1 mol-% Sr und 5 mol-% Nb Dotierungen präpariert. XRD-Analysen haben bestätigt, dass es sich bei den Proben um Langasit handelt [33].

Die Proben wurden einseitig poliert und danach in synthetischer Luft geglüht. Da die Diffusion des Sauerstoffs ein langsamer Prozess ist, mussten die Proben

**Tabelle 4.2:** Abgeschätzte charakteristische Diffusionslängen für Langasitproben bei unterschiedlichen Temperaturen: 500  $\mu\text{m}$  dicker Einkristall und Polykristall mit 3  $\mu\text{m}$  Korngröße. In den jeweiligen Zeiten kann der Sauerstoff für  $t$  mit  $x = 2\sqrt{Dt}$  (mit dem Diffusionskoeffizient aus Tabelle 4.3) durch eine Probe diffundieren. Die optimalen Glühzeiten führen zu einer für SIMS-Messungen günstigen Eindringtiefe von 0,5  $\mu\text{m}$ .

Temperatur	Einkristall	Polykristall	Optimale Glühzeit
400 °C	1972 Jahre	7 Jahre	72 Tage
600 °C	3 Jahre 100 Tage	4 Tage 8 Std	2 Std 53 Min
800 °C	69 Tage	6 Std	10 Min
1200 °C	16 Std 40 Min	3 Min 36 Sek	—

bei 1200 °C vorgeglüht werden um das Gleichgewicht des Sauerstoffs im Kristall zu erhalten. Um die Diffusionskoeffizienten einschätzen zu können, wurden die Vorexperimente durchgeführt. Bei einem Diffusionskoeffizienten  $D$  ergibt sich eine charakteristische Diffusionstiefe der Teilchen innerhalb der Zeit  $t$  von  $2\sqrt{Dt}$ . Die erforderlichen Vorglühzeiten für einkristalline und polykristalline Proben sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Nach der Vorglühung wurden die Proben bei unterschiedlichen Temperaturen in  $^{18}\text{O}_2$  (mit 85% Anteil von  $^{18}\text{O}_2$  und 15% Anteil von  $^{16}\text{O}_2$ ) bei 210 mbar geglüht und mit Hilfe eines Sekundärionen-Massenspektrometers (SIMS) untersucht. Um Aufladungseffekte zu vermeiden, wurden die Proben mit einer 40 nm Goldschicht versehen. Der  $\text{O}^-$ -Primärstrahl des Massenspektrometers wird in einem elektrischen Feld von 5 kV beschleunigt und das Material auf einer Fläche von  $250 \times 250 \mu\text{m}^2$  abgesputtert. Die Sekundärionen wurden danach in einem Feld von 5 kV beschleunigt. Mit Hilfe des Massenfilters wurden die Ionen nach ihren Verhältnis von Masse/Ladung getrennt und mit einem Elektronenmultiplier als Detektor quantitativ ausgewertet. So erhält man ein Tiefenprofil der Stoffkonzentrationen. Um Sputtereffekte an den Kraterwänden auszublenden, wurde der analysierte Bereich elektronisch auf  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$  beschränkt. Ein typisches Diffusionsprofil in polykristallinem Langasit ist in Abb. 4.1 dargestellt.



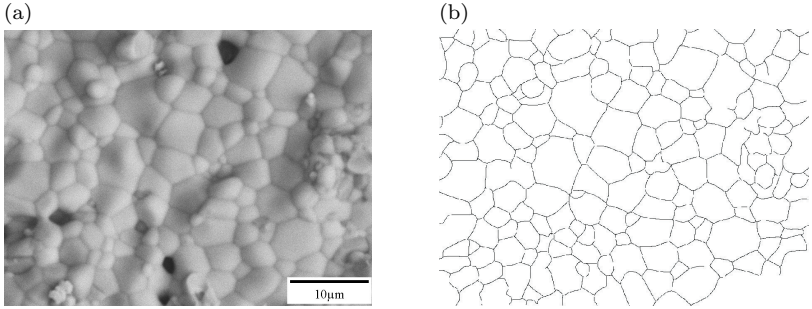
**Abbildung 4.1:** Normiertes Sauerstofftiefenprofil des polykristallinen Langasits der nach [62] zur Bestimmung des Volumendiffusionskoeffizienten angewendet werden kann.

### Polykristalliner Langasit

Der Diffusionsprozess in polykristallinem Langasit findet nicht nur im Volumen der Körner, sondern auch an den Korngrenzen statt. Deshalb sind die in den Gleichungen (C.8) und (C.11) dargestellten Lösungen des Fickschen Gesetzes zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in homogenen Materialien nicht anwendbar.

Anhand der Untersuchungen von Le Claire [61] ergab sich, dass eine Potenzierung der Tiefenskala mit  $6/5$  zu einer Linearisierung des Profils im Bereich der Korngrenzendiffusion führt. Aus dem Anstieg dieser Geraden kann der Korngrenzendiffusionskoeffizient berechnet werden (vgl. Abb. 4.1).

Um den Volumendiffusionskoeffizienten zu berechnen, wurde das Verfahren von P. Fielitz angewendet [62]. Die Proben wurden zerteilt, in Flusssäure geätzt und danach mit einem Elektronenmikroskop untersucht. Ein Querschliff des Langasits ist in Abb. 4.2a dargestellt. Nach der Bearbeitung eines solchen Bildes mit Hilfe eines pixelorientierten Grafikprogramms erhält man einen trassier-



**Abbildung 4.2:** Querschnitt durch polykristallinen Langasit (a) und trassierter Querschnitt zur Berechnung der Korngrenzlänge (b).

teren Querschnitt (Abb. 4.2b). Anhand dessen kann die Korngrenzlänge  $l$  bestimmt werden. Aus der Korngrenzlänge und der Fläche des Bildes  $A$  wird die Korngrenzendichte nach folgender Formel bestimmt:

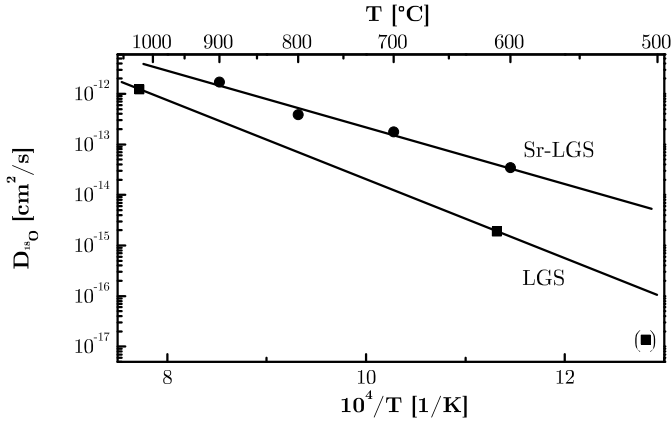
$$\lambda = \frac{l}{A}. \quad (4.1)$$

Mit dieser Größe kann der Volumendiffusionskoeffizient dann bestimmt werden, wenn der Korngrenzendiffusionskoeffizient deutlich größer als der Volumendiffusionskoeffizient ist. Im Fall des polykristallinen Langasit ist eine Korngrenzendichte von  $\lambda = (0,7 \pm 0,1) \mu\text{m}^{-1}$  bestimmt worden.

Die Gerade, die in Abb. 4.1 der Korngrenzendiffusion entspricht, kann bis auf  $x = 0$  extrapoliert werden, um den Beitrag der Konzentration von der Korngrenzendiffusion,  $\bar{c}_b^0$ , zu ermitteln. Anhand von  $\bar{c}_b^0$ , der Konzentration des Tracers in der Gasphase  $c_g$ , der Korngrenzendichte  $\lambda$  und der Diffusionszeit  $t$  kann der Volumendiffusionskoeffizient  $D_v$  mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnet werden [62]:

$$\bar{c}_b^0 \cong 0,9c_g\lambda 2\sqrt{D_v t}. \quad (4.2)$$

Aufgrund der zu großen Porosität des Materials konnte der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs in 5 mol-% Nb dotiertem Langasit nicht bestimmt werden. Auch nach sehr geringen Glühzeiten wurde die Sättigung der Probe mit dem



**Abbildung 4.3:** Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in undotierten und Sr-dotierten polykristallinen Langasit in einer Arrhenius-Darstellung.

Sauerstoff beobachtet. Die Diffusionskoeffizienten für undotierten und 1 mol-% Sr-dotierten Langasit sind in Abb. 4.3 dargestellt. In dieser Darstellung hängt der Logarithmus des Diffusionskoeffizienten linear vom Kehrwert der Temperatur  $T$  ab:

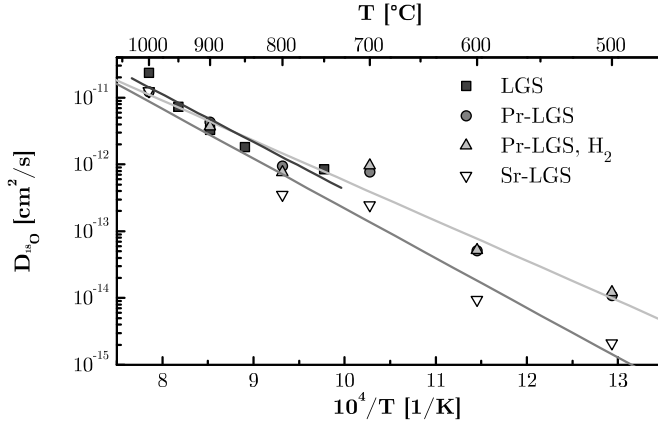
$$D(T) = D_0 \cdot e^{-E_A/(k \cdot T)}, \quad (4.3)$$

wobei  $D_0$  ein Vorfaktor,  $E_A$  die Aktivierungsenergie und  $k$  die Boltzmann-Konstante sind. Im Fall des undotierten Langasits wurden auf Grund der offenen Poren nur wenige Messpunkte ermittelt. Die Ergebnissen befinden sich in Tabelle 4.3 auf Seite 55.

### Einkristallinen Langasit

Ein vergleichbarer experimenteller Ablauf wie bei polykristallinem Langasit wurde auch bei LGS-Einkristallen gewählt. Die einseitig polierten Proben wurden in synthetischer Luft bei 1200 °C geglüht, damit sich ein Gleichgewicht einstellt. Danach wurden die Proben bei entsprechenden Temperaturen in





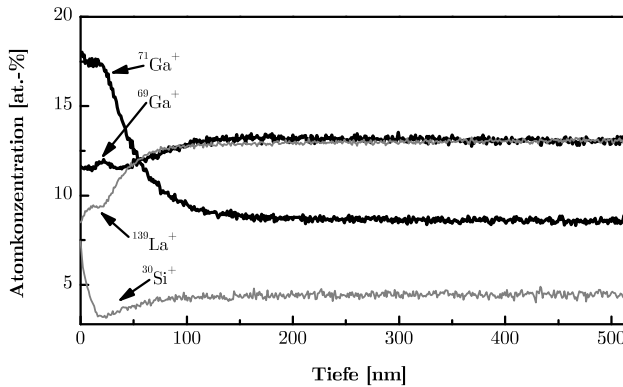
**Abbildung 4.4:** Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in undotierten Langasiteinkristallen und praseodym- und strontiumdotierten Langasiteinkristallen.

210 mbar  $^{18}\text{O}_2$  geglüht. Im Anschluss daran wurden die Proben mit Hilfe der SIMS untersucht. Im Gegensatz zu den polykristallinen Proben können die Diffusionsprofile mit der analytischen Lösung des Fickschen Gesetzes unter Hinzunahme des Oberflächenaustauschkoeffizienten aus der Gleichung (C.11) gefittet werden.

Die Diffusionskoeffizienten unterschiedlicher Langasitproben sind in Tabelle 4.3

**Tabelle 4.3:** Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs im Langasit im Temperaturbereich von 500 °C bis 1000 °C.

Probe	$E_A$ (eV)	$D_0$ (cm <sup>2</sup> /s)
Polykristalliner LGS	1,55	$1,33 \times 10^{-6}$
Polykristalliner LGS 1% Sr	1,10	$7,40 \times 10^{-7}$
Einkristalliner LGS	1,42	$5,22 \times 10^{-10}$
Einkristalliner LGS 1% Pr	1,19	$5,73 \times 10^{-7}$
Einkristalliner LGS 1% Pr, H <sub>2</sub> getempert	1,12	$2,22 \times 10^{-7}$
Einkristalliner LGS 1% Sr	1,48	$6,13 \times 10^{-6}$



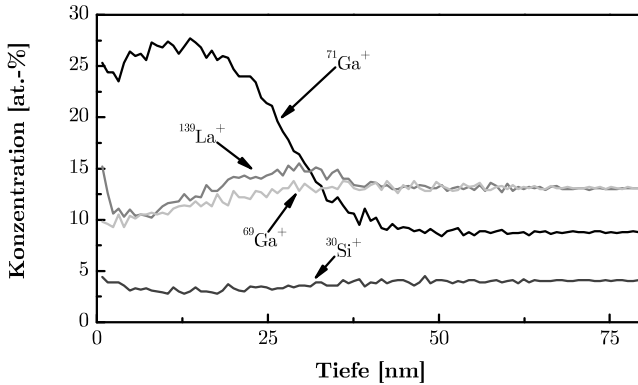
**Abbildung 4.5:** Konzentrationsprofil nach dem Gallium-Implantationsprozess.

zusammengefasst. Die Temperaturabhängigkeit dieser Koeffizienten in Form einer Arrhenius-Relation ist in Abb. 4.4 dargestellt.

### 4.1.2 Galliumdiffusion

Die Bestimmung des Galliumdiffusionskoeffizienten im Langasit liefert Informationen über den möglichen Beitrag von Gallium zum Ladungstransport und die Stabilität des Langasits bei höheren Temperaturen.

In einseitig polierte Langasitproben wurde im Institut für Kernphysik in Frankfurt am Main  $^{71}\text{Ga}$  implantiert. Aus einer GaAs-Quelle wurden Gallium- und Arsenionen mit Hilfe eines Neon-Plasmas erzeugt und in einem elektrischen Feld von 50 kV beschleunigt und in einem Massenfilter getrennt. Dort wurden die  $^{71}\text{Ga}$  Ionen extrahiert und auf die Probe gelenkt. Die mit Gallium implantierte Fläche betrug  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ . Um eine Aufladung des Langasits zu vermeiden, wurden die Proben während des Prozesses mit Elektronen bestrahlt. Innerhalb eines Implantationsprozesses, der jeweils 30 Minuten dauerte, wurden  $8 \times 10^{16}$  Ionen pro Quadratzentimeter implantiert.



**Abbildung 4.6:** Simulation der Implantationsprofile von Gallium im Langasit mit Hilfe des Programms „T-DYN“.

Der Implantationsprozess wurde mit Hilfe des Programms „T-DYN“ simuliert [63], um die Implantationstiefe zu berechnen. Die Ergebnisse dieser Simulation zeigten, dass die Penetrationstiefe von Gallium ungefähr 40 nm beträgt. Zur Festlegung der Diffusionszeiten bzw. Diffusionstemperaturen wird ein Anhaltspunkt für den Diffusionskoeffizienten benötigt. In der Literatur konnten keine Daten gefunden werden, so dass Vorversuche erforderlich waren. Die implantierten Proben wurden in kleinere Teile ( $2 \times 3 \text{ mm}^2$ ) geschnitten. Bei den Vorversuchen wurden sowohl sehr kurze als auch sehr lange Glühzeiten bei Temperaturen zwischen  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  gewählt. Bei jeder Temperatur wurden mindestens zwei Glühungen durchgeführt, damit ein Diffusionsprozess beobachtet werden konnte. Anhand dieser Daten wurden die Glühzeiten für die eigentlichen Diffusionsexperimente bestimmt und optimiert.

Die Konzentrationsprofile wurden mit Hilfe der SIMS gemessen. Um eine hinreichende Tiefenauflösung im Implantationsbereich zu erreichen, wurde der Primärionenstrahl auf nur 20 nA eingestellt. Die Intensitäten der gemessenen Ionen wurden danach auf die natürlichen Konzentrationen der Elemente im Volumen des Langasits (unter  $1 \text{ }\mu\text{m}$  Tiefe) normiert. Ein typisches Ga-

Implantationsprofil in Langasit ist in Abb. 4.5 dargestellt. Abb. 4.6 stellt ein simuliertes Konzentrationsprofil nach der Galliumimplantation dar. Das Maximum der  $^{71}\text{Ga}$ -Konzentration liegt jedoch bei unterschiedlichen Tiefen. Es ergeben sich 20  $\mu\text{m}$  im Fall des gemessenen und 30  $\mu\text{m}$  im Fall des simulierten Profils. Die Ursache der kleineren Dynamik des Galliumsignals und der kleineren Eindringtiefe können die Aufladungseffekte bei der SIMS-Messung sein.

Im Fall dieser Messungen konnte die analytische Lösung des Fickschen Gesetzes nicht verwendet werden. Der Implantationsprozess führt zur Zerstörung des Kristallgitters. Dadurch werden die Diffusionsvorgänge aller Elemente im Implantationsbereich verändert.

Aus diesem Grund wurde hier die numerische Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes (Anhang C.3) angewendet. Dafür werden zwei Diffusionskoeffizienten angenommen (siehe Abb. 4.7):

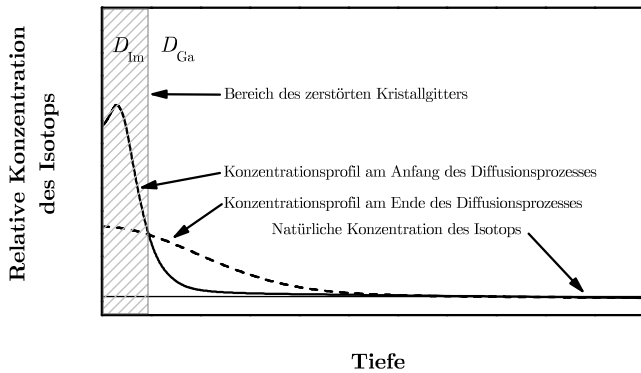
- $D_{\text{Im}}$  für den implantierten Bereich, in dem das Kristallgitter zerstört ist,
- $D_{\text{Ga}}$  für den tieferliegenden Bereich darunter.

Da viele galliumhaltige Materialien bei höheren Temperaturen zum Verlust von Gallium neigen, wurde zusätzlich ein Oberflächenaustausch berücksichtigt. Die Stromdichte an der Oberfläche ergibt sich zu

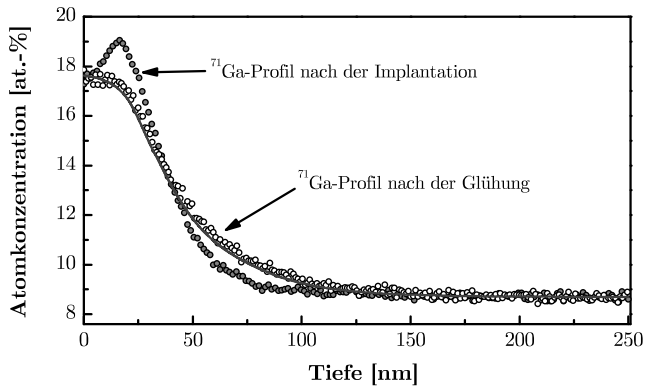
$$j_s = -k(c_0 - c), \quad (4.4)$$

wobei  $c_0$  die Konzentration des Galliums in der Gasphase,  $c$  die Konzentration des Galliums an der Probenoberfläche und  $k$  der Oberflächenaustauschkoeffizient sind.

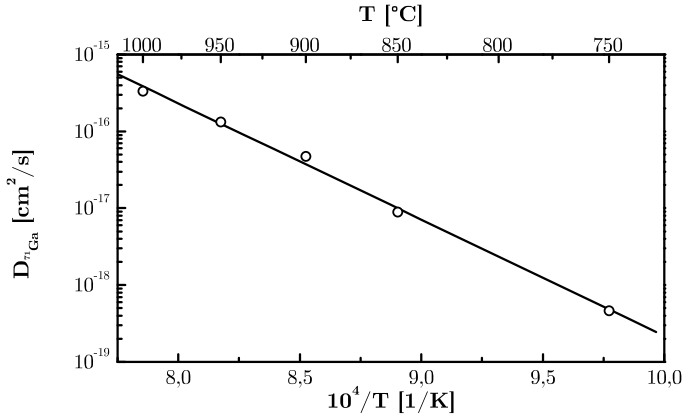
Unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen und mit Hilfe einer selbst entwickelten Simulationssoftware wurde der Diffusionsprozess des Galliums im Langasit wie im Anhang C.3 beschrieben simuliert. Mittels des Simplex-Verfahrens [64] wurde der Diffusionskoeffizient des Galliums bestimmt (Abb. 4.8). Die im Temperaturbereich von 750 °C bis 1000 °C berechnete Aktivierungsenergie ist gleich  $E_A = 3,13 \text{ eV}$  und der Vorfaktor ist gleich



**Abbildung 4.7:** Schematische Darstellung der Gallium-Implantationsprofile vor und nach der Glühung. Aufgrund einer hohen Galliumdosis wurde das Kristallgitter zerstört. Daher mussten zwei unterschiedliche Diffusionskoeffizienten verwendet werden, einer für das zerstörte Kristallgitter und einer für das Volumen der Probe.



**Abbildung 4.8:**  $^{71}\text{Ga}$  Implantationsprofil vor (gefüllte Symbole) und nach der Glühung (offene Symbole). Die Linie entspricht der Simulation.



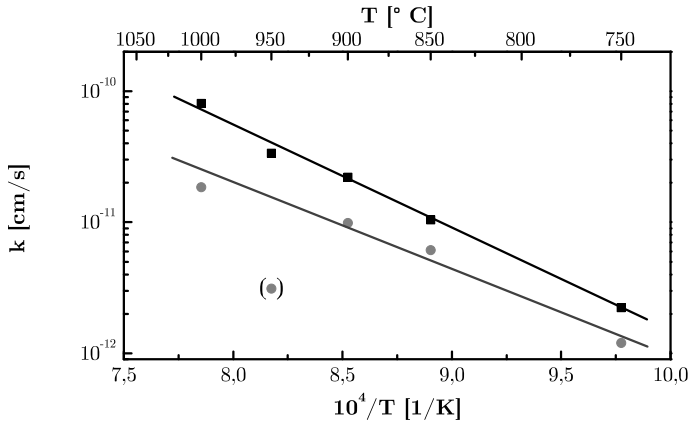
**Abbildung 4.9:** Diffusionskoeffizient des  $^{71}\text{Ga}$  Isotops in Langasit.

$D_0 = 9,13 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Die Arrhenius-Darstellung des Diffusionskoeffizienten von Gallium ist in Abb. 4.9 dargestellt. Abb. 4.10 stellt den Oberflächenaustauschkoeffizienten, der mit diesem Verfahren bestimmt worden ist, dar. Dieser Koeffizient wurde zusätzlich aus der Differenz der Konzentrationsintegrale der Rohdaten, welche den simulierten Verlust von Gallium darstellen, berechnet.

Mit dem Oberflächenaustauschkoeffizienten  $k$ , der Konzentration des Stoffes in der Gasphase  $c_0$  und der Konzentration des Stoffes an der Oberfläche  $c$  ist die Menge an Gallium  $M(t)$ , die innerhalb der Zeit  $t$  die Probe verlassen kann, wie folgt definiert:

$$M(t) = -k \int_0^t (c_0 - c) dt. \quad (4.5)$$

Bei einer Temperatur von 750 °C ist der Diffusionskoeffizient gleich  $4,66 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$  und der Oberflächenaustauschkoeffizient ist gleich  $1,20 \times 10^{-12} \text{ cm/s}$ . In diesem Fall dampfen innerhalb einer Stunde  $7 \times 10^{13}$  Gallium-Atome pro Quadratzentimeter von der Probe ab. Man kann davon



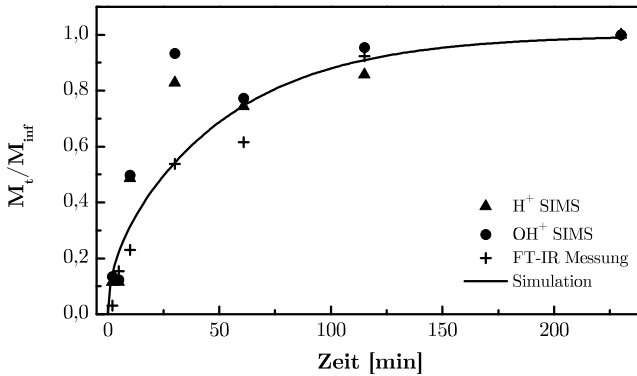
**Abbildung 4.10:** Oberflächenaustauschkoeffizient des Galliums im Langasit berechnet mit Hilfe der Fit-Prozedur (oben) und aus der Integration der Konzentrationen (unten).

ausgehen, dass der relativ kleine Verlust keine Wirkung auf die Resonatoreigenschaften hat.

### 4.1.3 Wasserstoff

Die Diffusion des Wasserstoffs im Langasit ist mit Hilfe von Infrarotspektroskopie und SIMS untersucht worden. Mehrere beidseitig-polierete  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  Y-Schnitt Proben aus Langasit wurden in einem ersten Schritt an Luft ausgeglüht. Danach wurden die Proben in einer Atmosphäre aus 6%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  bei  $600^\circ\text{C}$  geglüht. Der zeitliche Verlauf der OH-Konzentration wurde anhand von IR-Messungen an Proben mit unterschiedlicher Glühzeit bestimmt. Aus dem asymptotischen Verhalten konnte abgeschätzt werden, dass nach etwa vier Stunden die Langasitproben von Wasserstoff vollständig gesättigt werden.

Wenn Wasserstoff mit den Sauerstoffatomen des Langasits reagiert, steigt die Konzentration der OH-Gruppen im Kristall. Die Bindung zwischen dem Sauerstoffatom und dem Wasserstoffatom absorbiert die Infrarotstrahlung im Bereich



**Abbildung 4.11:** Normierte Konzentration von OH-Gruppen als Funktion der Zeit bestimmt durch Infrarotspektrometrie und SIMS. Die Simulation entspricht Gleichung (D.3)

von  $3100\text{ cm}^{-1}$  bis  $3600\text{ cm}^{-1}$  [65]. Die Intensität der Absorption sollte dabei proportional zur Konzentration der OH-Gruppen sein.

Im Rahmen der Zusammenarbeit mit Dr. Claus Rüschler vom Institut für Mineralogie der Universität Hannover wurden die Proben zunächst mit Hilfe eines FT-IR Spektrometers untersucht und mit dem in Wasserstoff nicht behandelten Material verglichen. Es wurde beobachtet, dass die Absorption der Proben bei ungefähr  $3400\text{ cm}^{-1}$  angestiegen ist. Dieses führt zu der Vermutung, dass der Wasserstoff, ähnlich wie in Quarz, in Form von OH-Gruppen in den Langasit eingebaut wird. Anhand der Intensitäten der OH-Peaks in den IR-Spektren sind die relativen Konzentrationen der OH-Gruppen berechnet worden.

Nach den Infrarotmessungen wurden die Langasitproben mit Hilfe der SIMS untersucht. Dabei wurde ein  $\text{O}^-$ -Primärstrahl mit einer Stromstärke von 20 nA eingesetzt, um die  $\text{H}^+$ -,  $\text{O}^+$ -,  $\text{OH}^+$ - und  $\text{H}_2\text{O}^+$ -Ionen zu untersuchen. Nur  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^+$  lieferten jedoch Daten mit ausreichendem Rauschabstand.

Die Konzentrationsprofile in dem mit der SIMS detektierbaren Tiefenbereich von einigen Mikrometern zeigten keinen merklichen Abfall der Konzentration.

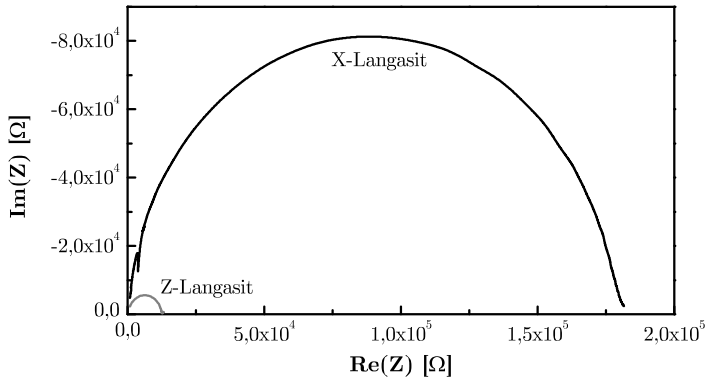


Aufgrund des nicht ausreichenden Tiefenbereiches der SIMS konnten die Proben mit Hilfe dieser Analyse nicht vollständig analysiert werden. Daher wurden die Profile im gleichen Bereich integriert. Anhand der Integration wurden die relativen Konzentrationen berechnet. Diese Daten sind zusammen mit den IR-Daten in Abb. 4.11 dargestellt. Die Qualität der SIMS-Daten ist im Vergleich zu der Qualität der IR-Daten deutlich geringer. Die Intensitäten der durch die SIMS gelieferten Signale sind sehr nah an der Auflösungsgrenze des Geräts. Zusätzlich, wird das  $\text{OH}^+$  Signal durch den  $\text{O}^-$ -Primärstrahl beeinflusst. Die Ähnlichkeit der Ergebnisse von SIMS- und IR-Messungen weist darauf hin, dass es sich um Absorption von Wasser handelt.

Anstatt der Lösung des Fickschen Gesetzes wurde die Gesamtkonzentration des Stoffes als Funktion der Zeit gefittet. Gleichung (D.3), welche den Quotienten der momentanen Stoffkonzentration zur maximalen Konzentration darstellt, wurde von J. Crank aufgestellt [66]. Diese Gleichung wurde mit den in Abb. 4.11 dargestellten Daten numerisch gefittet, um den Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs zu finden. Der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff im Langasit bei 600 °C ist gleich  $D = 1,12 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Er ist deutlich größer als der vergleichbare Sauerstoffdiffusionskoeffizient.

## 4.2 Leitfähigkeitsmessungen

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie bei niedrigen Frequenzen (1 Hz – 1 MHz) wurde die Leitfähigkeit des Langasits bestimmt. Bei höheren Temperaturen sinkt der Widerstand des Materials, so dass die komplexe Impedanz des Langasits entsprechend der Gleichung (3.27) in Form eines Halbkreises sichtbar wird (siehe Abb. 4.12). Der gemessene Halbkreis kann zunächst mit Gleichung (3.27) gefittet werden, um den Widerstand und die Kapazität des Langasits zu bestimmen. Mit den Informationen über die Geometrie der Probe und der Elektroden wurden aus diesen Daten die Leitfähigkeit und der dielektrische Koeffizient bestimmt. Durch die Verwendung unterschiedlicher Gasmischungen werden Aussagen über die im Kapitel 2 genannten Transportmechanismen möglich. Außer-



**Abbildung 4.12:** Die Impedanzspektren des Langasits gemessen bei 600 °C in X- und Z-Richtung. Die gewählte Darstellung zeigt den Imaginärteil aufgetragen gegen den Realteil. Dadurch wird ein RC-Glied in Form eines Halbkreises sichtbar.

dem werden diese Leitfähigkeitsdaten nachfolgend als Kennwerte für das Fit eines physikalischen Modells verwendet.

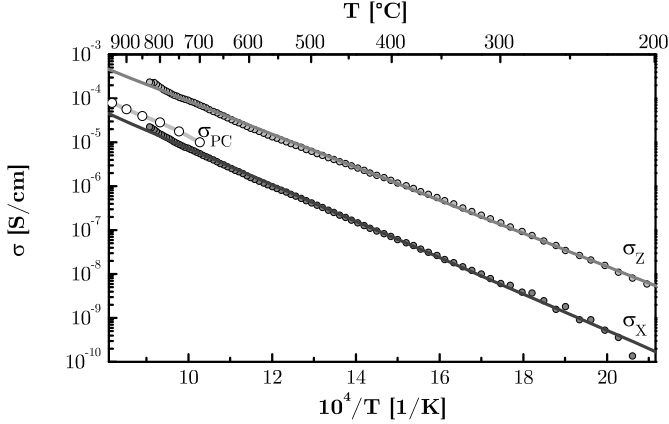
Zur Einstellung des Gleichgewichts wurden die Langasitproben zu Beginn für einen Tag bei 1200 °C in Luft geglüht. Laut Tabelle 4.2 reicht dies aus, um die Konzentration des Sauerstoffs innerhalb der Proben völlig auszugleichen. Danach wurden Platinelektroden abgeschieden (300 nm Dicke) und die Proben an Luft bei einer typischen relativen Feuchte<sup>3</sup> von 35% bei unterschiedlichen Temperaturen mit Hilfe eines Solartron SI-1260 Impedanzspektrometers untersucht. Um die Anisotropie der Leitfähigkeit bestimmen zu können, wurde die Leitfähigkeit des Langasits sowohl in X- als auch in Z-Richtung bestimmt. Die Aktivierungsenergie  $E_a$  der Leitfähigkeit lässt sich aus dem Arrhenius-Verhalten bestimmen:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k \cdot T}\right). \quad (4.6)$$

Es ergibt sich 0,823 eV in X-Richtung und 0,748 eV in Z-Richtung. Die Vor-

---

<sup>3</sup>Die Bedeutung der Feuchte wird später in diesem Kapitel geklärt

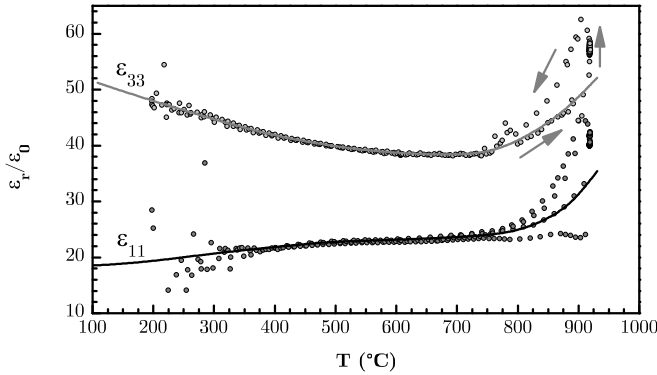


**Abbildung 4.13:** Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeiten des Langasits in X- und Z-Richtung als Funktion der Temperatur. Die Leitfähigkeit in Z-Richtung ist im ganzen Temperaturbereich mindestens um Faktor 10 größer als die Leitfähigkeit in der X-Richtung. Weiterhin ist die Leitfähigkeit des polykristallinen Langasits  $\sigma_{PC}$  nach [4] gezeigt.

faktoren  $\sigma_0$  sind  $0,101 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  und  $0,51 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  jeweils für die X- und die Z-Richtung in einem Temperaturbereich von  $200 \text{ °C}$  bis  $850 \text{ °C}$ .

Es wurde eine Anisotropie der Leitfähigkeit von etwa einer Größenordnung beobachtet (Abb. 4.13). Die Leitfähigkeit  $\sigma_Z$  in Z-Richtung ist etwa 10 bis 20 mal so groß wie die Leitfähigkeit  $\sigma_X$  in X-Richtung. Auch bei den dielektrischen Koeffizienten zeigte sich eine deutliche Anisotropie (Abb. 4.14). Oberhalb von  $750 \text{ °C}$  gibt es sowohl in der X-Richtung als auch in der Z-Richtung deutliche Unterschiede zwischen den gemessenen dielektrischen Koeffizienten. Die Ursache ist noch unbekannt.

Um diese Messungen mit denen an polykristallinen Proben [3,4,45] vergleichen zu können, muss der Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit der polykristallinen und einkristallinen Proben hergestellt werden. Im Fall von Kristallen mit einer trigonalen Symmetrie wurde dieser beispielsweise von Schulgasser in allgemeiner Form hergestellt [67,68]. Die Leitfähigkeit der polykristallinen Probe  $\sigma_{PC}$  wird durch die Leitfähigkeit in X- und Z-Richtung wie folgt begrenzt



**Abbildung 4.14:** Dielektrische Koeffizienten des Langasits in X- und Z-Richtung als Funktion der Temperatur. Die Pfeile stellen den Zeitverlauf der Messung dar. Die Anisotropie zeigt sich auch hier sehr deutlich.

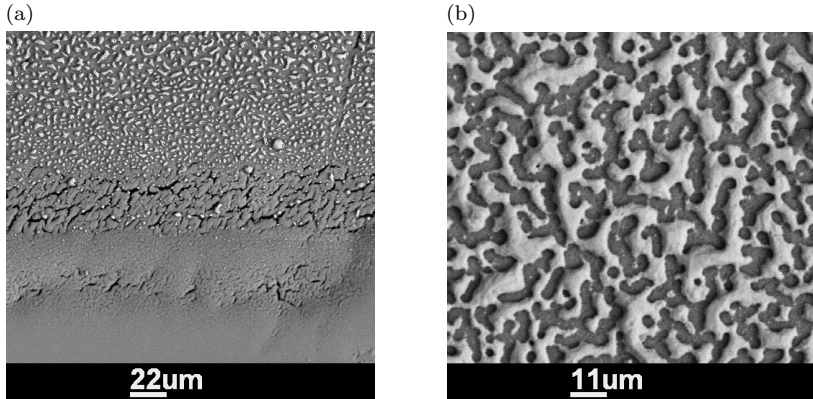
$$\sqrt[3]{\sigma_X^2 \sigma_Z} \leq \sigma_{pc} \leq \frac{1}{3} (2\sigma_X + \sigma_Z). \quad (4.7)$$

Die untere Grenze  $\sigma_{pc} = (\sigma_X^2 \sigma_Z)^{1/3}$  gilt für ein polykristallines Material mit einer perfekten statistischen Verteilung der Körner. Die obere Grenze  $\sigma_{pc} = \frac{1}{3}(2\sigma_X + \sigma_Z)$  gilt für ein Material, in dem alle Körner parallel zu den Kristallachsen liegen.

Ein Vergleich der Leitfähigkeitsdaten für beide Typen des Materials hat bestätigt, dass die Leitfähigkeit des polykristallinen Langasits so wie in Gleichung (4.7) begrenzt ist.

#### 4.2.1 Leitfähigkeit in einer Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre

Um die Änderungen der Leitfähigkeit in einer wasserfreien Atmosphäre untersuchen zu können, wurden die Langasiteinkristalle in einer Ar-1%/CO-Atmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen geglüht. Mit Hilfe einer Sau-



**Abbildung 4.15:** REM-Bild des Langasits (a) und der Elektrode (b) nach einer eintägigen Glühung in einer CO-Atmosphäre bei 900 °C. Die Konglomeraten des Platin entsprechen dem in [69] beschriebenen Verhalten.

erstoffpumpe wurde der Sauerstoffpartialdruck zwischen  $10^{-24}$  und  $10^{-3}$  bar variiert [70–72]. Bei jedem eingestellten Sauerstoffpartialdruck wurde die Probe mindestens 12 Stunden geglüht. Zur Bestimmung der Leitfähigkeit und des dielektrischen Koeffizienten wurde die Impedanz im Bereich von 1 Hz bis 1 MHz gemessen. Die Daten wurden mit den Ergebnissen für polykristalline Proben [4] verglichen.

Es wurde nur eine minimale Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffpartialdruck im gesamten Temperaturbereich (von 600 °C bis 950 °C) beobachtet. Zusätzlich sank die Leitfähigkeit stetig, wobei die Geschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck unabhängig war. Es wird vermutet, dass dieser Effekt mit der Zerstörung der Platinelektroden verbunden ist.

Nach einer 24-stündigen Glühung bei 900 °C waren die Elektroden und die Oberfläche des Langasits zerstört. Es bildeten sich Pt-Konglomerate, die untereinander nicht mehr verbunden waren (Abb. 4.15). Dieses Verhalten ist schon bei Platinelektroden auf anderen Materialien beobachtet worden [69] und trat bei mehreren Messungen von Langasit auf. Da das Platin die Oxidation des

Kohlenstoffmonoxides katalysiert [73, 74], wurde behauptet, dass die Degradation der Platinelektroden durch die Oxidation des CO beschleunigt wird. Bei Elektroden mit einer höheren Schichtdicke zeigte sich dieses Verhalten erst viel später, so dass diese für Hochtemperaturmessungen in kohlenstoffmonoxidhaltigen Atmosphären besser geeignet sind und daher in Zukunft bevorzugt eingesetzt werden sollen.

Bei niedrigeren Temperaturen zeigten einkristalline und polykristalline Langasitproben stark unterschiedliche Leitfähigkeiten. Die Bildung eines Kurzschlusses zwischen den beiden Elektroden auf Grund einer äußeren Kohlenstoffschicht könnte die Ursache sein. Bei einem sehr niedrigen Sauerstoffpartialdruck und einem größeren Kohlenstoffmonoxidpartialdruck kann die Boudouard-Reaktion stattfinden [75]:

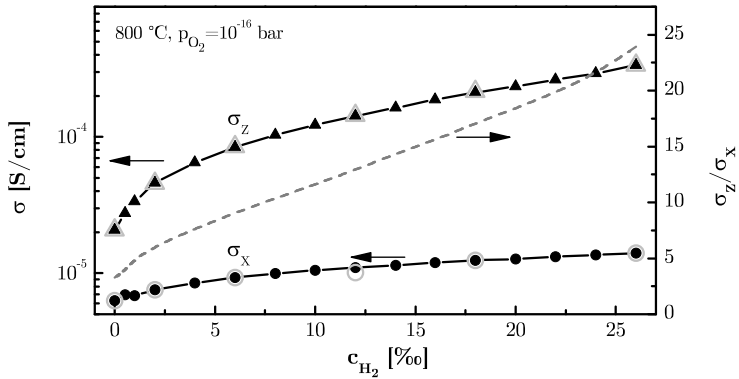


und zur Bildung einer Kohlenstoffschicht führen. Die gemessene Leitfähigkeit der Proben stieg um mehrere Größenordnungen und blieb auch nach der Abkühlung unverändert. Die gemessene Leitfähigkeit fiel innerhalb weniger Sekunden wieder auf normales Niveau, sobald kleine Mengen von Sauerstoff in den Ofen geleitet wurden. Dies weist darauf hin, dass sich eine Kohlenstoffschicht gebildet hat und diese die Oberfläche des Langasits angreifen kann. Dieser Effekt wird in Abschnitt 4.2.3 diskutiert.

#### 4.2.2 Leitfähigkeit in einer Wasserstoff-Atmosphäre

Da Langasit in Hinblick auf die Verwendung als Gassensor in Brennstoffzellen in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken arbeiten soll, wurden die Messungen in einer  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt. Zwei Kristallorientierungen wurden ausgewählt – X (äquivalent zu Y) und Z, um die Anisotropie der physikalischen Eigenschaften untersuchen zu können.

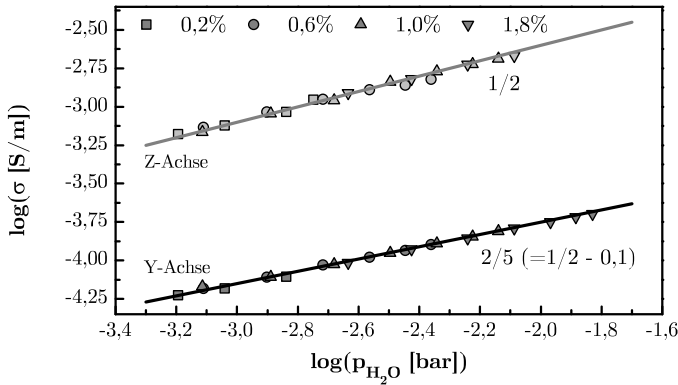
Die Leitfähigkeit wurde mit Hilfe von Impedanzmessungen bestimmt. Die Impedanzspektren wurden im Bereich von 1 Hz bis 1 MHz mit SI-1260 Spektro-



**Abbildung 4.16:** Die Leitfähigkeit des Langasits bei 800 °C in X- und Z-Richtung (linke Achse) als Funktion der Wasserstoffgesamtkonzentration. Der Sauerstoffpartialdruck ist bei  $10^{-16}$  bar konstant und unabhängig von der Wasserstoffkonzentration. Je nach Wasserstoffkonzentration ist die Leitfähigkeit in Z-Richtung 5 bis 25 mal größer als die Leitfähigkeit in X-Richtung (siehe rechte Achse).

meter von Solartron gemessen. Mit Hilfe der Gleichung für einen realen Kondensator (3.27) wurden danach die Leitfähigkeit und der dielektrische Koeffizient bestimmt. Im Gegensatz zu den polykristallinen Proben, welche in einer  $CO/CO_2$  Atmosphäre bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken eine Abhängigkeit  $\sigma \propto p_{O_2}^{-1/4}$  zeigten [45], wurde eine Verringerung der Leitfähigkeit bei sinkendem Sauerstoffpartialdruck gemessen [76]. In dem Fall spielt die Erzeugung von Sauerstoffleerstellen eine untergeordnete Rolle, das heißt andere Mechanismen beeinflussen die Leitfähigkeit des Langasits.

Um diese Ergebnisse zu unterstützen, wurden weitere Messungen bei unterschiedlichen Wasserdampfdrücken durchgeführt. Bei einer Temperatur von 800 °C wurde der Sauerstoffpartialdruck auf einem konstanten Niveau gehalten und dabei nur die Gesamtkonzentration des Wasserstoffs variiert. Es wurde beobachtet, dass sowohl in der Z-Richtung als auch in X-Richtung die Leitfähigkeit von der Gesamtkonzentration des Wasserstoffs abhängt, wobei die Änderungen in Z-Richtung erheblich stärker sind. Die Leitfähigkeit des Langa-



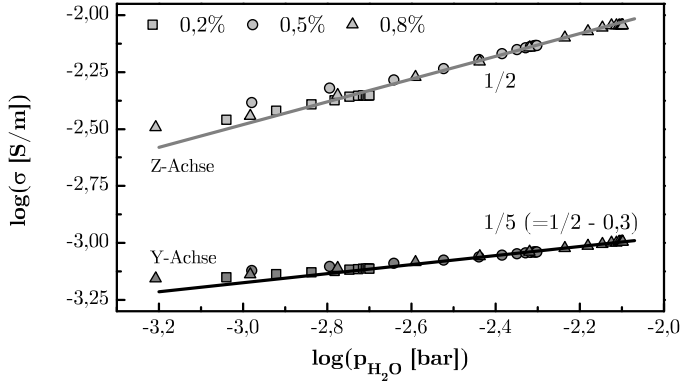
**Abbildung 4.17:** Leitfähigkeit des Langasits als Funktion des Wasserdampfdruckes bei 600 °C.

sits bei einer Temperatur von 800 °C und bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-16}$  bar ist in Abb. 4.16 dargestellt. Die Messungen haben bestätigt, dass diese Änderungen der Leitfähigkeit vollständig reversibel sind.

Ein derartiges Leitfähigkeitsverhalten kann durch das Modell des Wasserstofftransports erklärt werden. Wenn bei gegebenen Sauerstoffpartialdruck die Gesamtkonzentration des Wasserstoffs niedrig ist, befindet sich sehr wenig Wasserdampf in der Atmosphäre. Wenn aber die Gesamtkonzentration des Wasserstoffs steigt, muss die Sauerstoffpumpe zusätzlichen Sauerstoff in das System pumpen, um das Gleichgewicht (2.27) und damit den Sauerstoffpartialdruck konstant zu halten. Die Konzentration der Sauerstoffleerstellen ändert sich dadurch nicht. Wasser bzw. Wasserstoff können aber, so wie in Tabelle 2.2 angegeben mit Langasit reagieren und zur Leitfähigkeit beitragen.

Die Langasitproben wurden bei Temperaturen zwischen 500 °C und 800 °C bei verschiedenen Wasserdampfdrücken geglüht und untersucht. Um den Messbereich zu erweitern, wurde zudem auch die Gesamtkonzentration des Wasserstoffs variiert.





**Abbildung 4.18:** Die Leitfähigkeit des Langasits als Funktion des Wasserdampfdruckes bei 800 °C.

Aus diesen Messungen ergab sich, dass die Leitfähigkeit des Langasits von der Gesamtkonzentration des Wasserstoffs unmittelbar nicht abhängig ist. Stattdessen hängt die Leitfähigkeit nur vom Wasserdampfdruck ab. Aus den gemessenen Daten ergibt sich die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Wasserdampfdruck in Z-Richtung wie folgt:

$$\sigma_Z \propto p_{H_2O}^{1/2}. \quad (4.9)$$

Da dieser Proportionalitätsfaktor in Z-Richtung temperaturunabhängig ist und die Leitfähigkeit nur vom Wasserdampfdruck abhängt, kann es dem in der Gleichung (2.34) dargestellten Mechanismus zugeordnet werden.

Die Leitfähigkeit des Langasits in X-Richtung hängt ebenfalls vom Wasserdampfdruck ab. In diesem Fall ist aber der Proportionalitätsfaktor je nach Temperatur kleiner:

$$\begin{cases} \sigma_X \propto p_{H_2O}^{(1/2-0,1)} & \text{bei } 600 \text{ °C,} \\ \sigma_X \propto p_{H_2O}^{(1/2-0,3)} & \text{bei } 800 \text{ °C.} \end{cases} \quad (4.10)$$

Die Proportionalität der Leitfähigkeit vom Wasserdampfdruck bei einer festen

Temperatur kann mittels des in der Gleichung (2.10) dargestellten Mechanismus beschrieben werden. Laut Gleichung (2.55) hängt die Leitfähigkeit vom Wasserdampfdruck und von der Konzentration der Sauerstoffleerstellen ab.

Bei niedrigen Temperaturen werden die Sauerstoffleerstellen in der Kristallstruktur „eingefroren“. Die Leitfähigkeit hängt dann nur vom Wasserdampfdruck ab und der Proportionalitätsfaktor ist gleich  $1/2$ . Mit steigenden Temperaturen werden einerseits neue Sauerstoffleerstellen erzeugt und andererseits wird der Sauerstoff aus der Gasphase die Sauerstoffleerstellen besetzen. Die Besetzung der Leerstellen durch den Sauerstoff führt dazu, dass das Wasser weniger Plätze findet, um mit Langasit gemäß Gleichung (2.10) zu reagieren. Der Proportionalitätsfaktor ändert sich.

Weder die Leitfähigkeit entlang der X- (bzw. Y-) noch die Leitfähigkeit entlang der Z-Achse können mit Hilfe des Protonen-Modells (2.45) beschrieben werden, da dort der Proportionalitätsfaktor immer negativ ist.

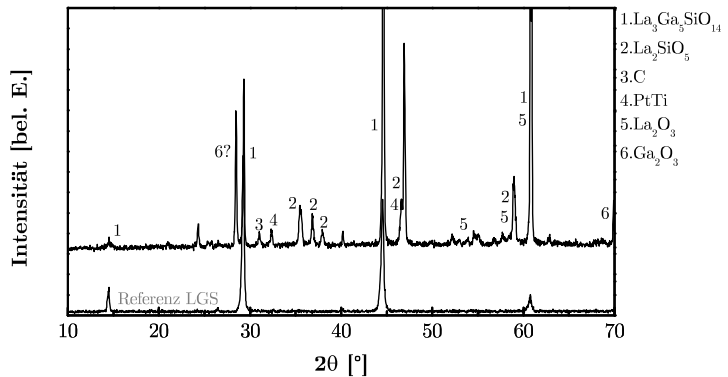
### 4.2.3 Stabilität des Langasits

Da sich die Oberfläche des Langasits nach der Hochtemperaturglühung in CO stark verändert hatte, wurde die Probe mit Hilfe unterschiedlicher Methoden untersucht. Der XRD<sup>4</sup>-Vergleich der Probe mit den Daten von unbehandeltem Langasit (Abb. 4.19) hat gezeigt, dass sich die Kristallstruktur der Materials im 1  $\mu\text{m}$  tiefen Oberflächenbereich sehr stark verändert hat. SIMS (Abb. 4.20) und WDX-Messungen (siehe Tabellen 4.4 und 4.5) zeigten, dass der Oberflächenbereich eine Gallium-Verarmung aufweist. Die Zusammensetzung der Probe an der Oberfläche nach der Glühung in CO lautet gemäß WDX  $\text{La}_{2,9}\text{Ga}_{1,1}\text{SiO}_{6,2}$ , wobei die Zusammensetzung der Probe im Tiefenbereich (ab ca. 2  $\mu\text{m}$ , siehe Abb. 4.20) sich der von Langasit nähert. Die Menge des Sauerstoffs konnte während der WDX-Messungen nicht gemessen werden und wurde daher von WDX-Software automatisch berechnet.

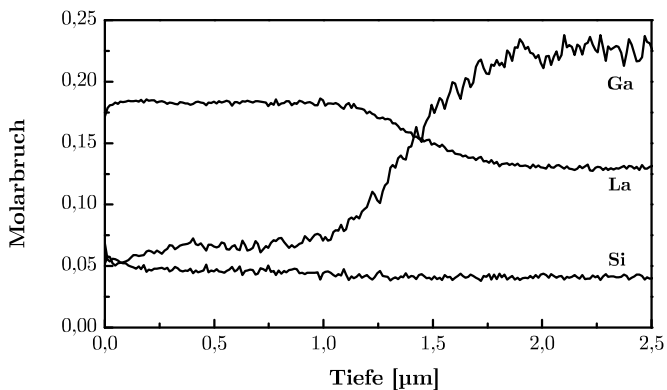
Die starken Verluste an Gallium können durch ein Verdampfen des Gallium-

---

<sup>4</sup>engl. *X-Ray Diffraction* – Röntgenbeugung



**Abbildung 4.19:** Vergleich zwischen dem Referenzspektrum des Langanisits [77] (oben) und dem Spektrum des Langanisits nach der Glühung in einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre.



**Abbildung 4.20:** SIMS-Konzentrationsprofil des zerstörten Oberflächenbereich von Langanisit. Innerhalb des ersten Mikrometers hat sich die Zusammensetzung sehr stark verändert: von  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  auf  $\text{La}_3\text{GaSiO}_{8-x}$ . Der Rückgang der Lanthankonzentration ab 1  $\mu\text{m}$  wird durch eine veränderte Sputterraten verursacht.

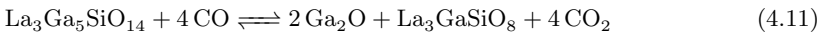
**Tabelle 4.4:** Zusammensetzung der Langasitprobe nach längerem Aufenthalt in einer CO-Atmosphäre bestimmt in einem unveränderten Bereich (ca. 2,5 µm Tief) mit Hilfe der WDX-Analyse. Die Angaben sind in At.-%. Die entsprechende Summenformel lautet  $\text{La}_{3,2}\text{Ga}_{5,3}\text{SiO}_{14}$ .

Nr.	% La	% Ga	% Si	% O
1	13,857	22,750	4,203	59,190
2	13,664	22,436	4,404	59,497
3	13,704	22,602	4,147	59,546
Durchschnitt	$13,74 \pm 0,08$	$22,60 \pm 0,13$	$4,25 \pm 0,11$	$59,41 \pm 0,16$

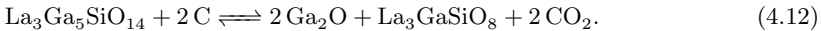
**Tabelle 4.5:** Zusammensetzung der Langasitprobe laut WDX-Analyse, nach längerer Glühung in der CO-Atmosphäre. Die Messungen wurden an der Oberfläche der Probe durchgeführt. Die Angaben sind in At.-%. Die entsprechende Summenformel lautet  $\text{La}_{2,9}\text{Ga}_{1,1}\text{SiO}_{6,2}$ .

Nr.	% La	% Ga	% Si	% O
1	26,051	9,638	8,907	55,404
2	25,813	9,379	8,799	56,009
3	26,157	9,290	9,103	55,451
Durchschnitt	$26,01 \pm 0,14$	$9,44 \pm 0,15$	$8,94 \pm 0,13$	$55,62 \pm 0,28$

suboxides erklärt werden. Das Kohlenstoffmonoxid bzw. die Kohlenstoffschicht, die aufgrund einer Boudouard-Reaktion (4.8) entstehen, kann Gallium wie folgt reduzieren



bzw.



#### 4.2.4 Zusammenfassung

Mit den Diffusionsexperimenten wurde nachgewiesen, dass in Langasit sowohl Sauerstofftransport als auch Wasser-/Wasserstofftransport stattfinden.

Das Wasser kann, ähnlich wie im Fall von Quarz, sehr schnell im Volumen der Probe diffundieren, wobei dieser Prozess die Leitfähigkeit der Probe bestimmt. Die Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen haben die in dieser Arbeit vorgeschlagenen Wassertransportmodelle in Z- bzw. X-Richtung bestätigt.

Die Leitfähigkeitsmessungen in CO/CO<sub>2</sub>-Atmosphären haben gezeigt, dass diese Umgebung sowohl die Oberfläche des Langasits als auch die Elektroden beschädigen kann. Zusätzlich kann es bei höheren Kohlenstoffmonoxidkonzentrationen auf Grund einer Boudouard-Reaktion [75] und der damit verbundenen Bildung von Kohlenstoffschichten zu einem Kurzschluss zwischen den Messelektroden kommen.

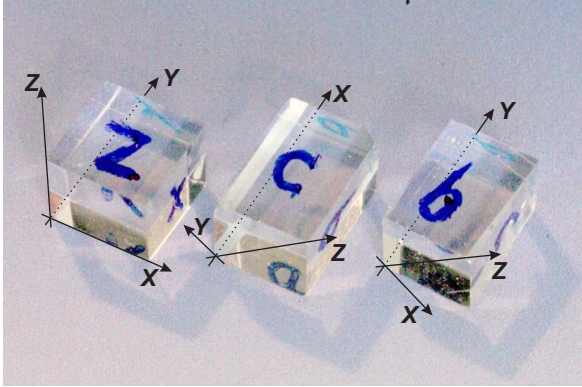
### 4.3 Piezoelektrische Eigenschaften

Um die elektromechanischen Eigenschaften des Langasits zu bestimmen, wurden das Puls-Echo-Verfahren und Impedanzmessungen mit nachfolgendem Fit eines physikalischen Modells eingesetzt. Mit Hilfe des Puls-Echo-Verfahrens wurden die mechanischen Eigenschaften des Langasits bei Raumtemperatur ermittelt, welche zur Kalibrierung der Ergebnisse aus dem Impedanzmessungen verwendet wurden.

#### 4.3.1 Puls-Echo-Messungen

Zur Bestimmung der Steifigkeit des Langasits wurden drei würfelförmige Proben mit den Abmessungen von  $5 \times 5 \times 6 \text{ mm}^3$  von Dr. U. Straube an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg untersucht: eine mit den Flächen senkrecht zu den Hauptachsen, und zwei mit jeweils um  $45^\circ$  um die X- bzw. Y-Achse gedrehten Flächennormalen (siehe Abb. 4.21).

Anhand der gemessenen Geschwindigkeiten der akustischen Wellen wurden aus der Gleichung (3.34) die folgenden Steifigkeitskomponenten bestimmt:  $c_{11} = 188,9 \text{ GPa}$ ,  $c_{12} = 103,3 \text{ GPa}$ ,  $c_{13} = 97,1 \text{ GPa}$ ,  $c_{14} = 15,0 \text{ GPa}$ ,



**Abbildung 4.21:** Langasit-Proben die mit Papadakis Puls-Echo-Verfahren untersucht wurden.

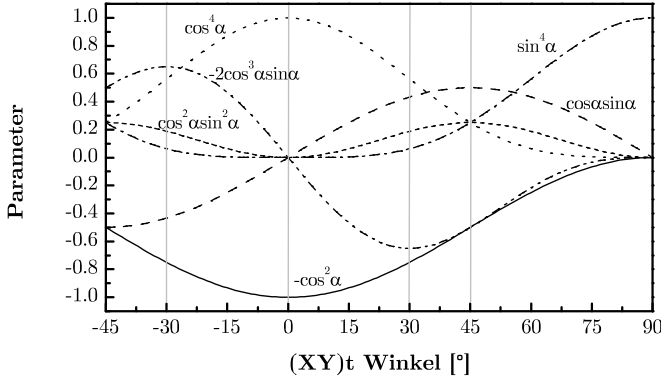
$c_{33} = 261,9$  GPa und  $c_{44} = 53,34$  GPa. Die ermittelten Steifigkeiten weisen eine sehr gute Übereinstimmung mit den in der Literatur veröffentlichten Daten auf, die in der Tabelle E.1 zusammengefasst sind.

### 4.3.2 Fit eines physikalischen Modells

Mit Hilfe eines Fit des physikalischen Modells wurden die elektromechanischen Eigenschaften des Langasits untersucht. Die Leitfähigkeit und der dielektrische Koeffizient, die bei diesem Verfahren nötig sind, wurden vorher mittels der Impedanzspektroskopie ermittelt.

#### Längenschwingung eines $(XYt)\alpha$ Resonators

Im Fall eines stabförmigen  $(XYt)0^\circ$  Resonators ist die Längenschwingung durch die Nachgiebigkeit  $s_{12}$  und den piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{12}$  bestimmt. Bei einem gedrehten Resonator kommen gemischte Koeffizienten vor, die aus der Tensorrotation bestimmt werden können (siehe Anhang A). Im Fall eines solchen  $(XYt)\alpha$  Resonators lautet der piezoelektrische Koeffizient, der dem



**Abbildung 4.22:** Parameter der Gleichungen (4.14) und (4.16) als Funktion des Winkels  $\alpha$ . Diese Darstellung hilft bei der Auswahl von den Kristallschnitten, die zur Bestimmung der Nachgiebigkeit verwendet werden sollen.

effektiven Koeffizienten  $d'_{12}$  entspricht, nach Gleichung (A.2) wie folgt

$$d'_{122} = d_{122} \cos^2 \alpha + (d_{123} + d_{132}) \cos \alpha \sin \alpha + d_{133} \sin^2 \alpha, \quad (4.13)$$

was unter Berücksichtigung der Symmetrie des Kristalls in der abgekürzten Matrix-Schreibweise vereinfacht werden kann:

$$d'_{12} = -d_{11} \cos^2 \alpha + d_{14} \cos \alpha \sin \alpha. \quad (4.14)$$

Die effektive Nachgiebigkeit  $s'_{22}$  eines (XYt) $\alpha$  Schnittes lautet nach Gleichung (A.2) unter Berücksichtigung der Symmetrie wie folgt

$$s'_{22} = s_{11} \cos^4 \alpha + s_{33} \sin^4 \alpha - 2s_{14} \cos^3 \alpha \sin \alpha + (s_{44} + 2s_{13}) \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha. \quad (4.15)$$

Wenn vier unterschiedliche Kristallschnitte zu Längenschwingungen angeregt werden, können die effektiven Nachgiebigkeiten in Form des folgenden Glei-

chungssystems geschrieben werden

$$\begin{pmatrix} A(\alpha_1) & B(\alpha_1) & C(\alpha_1) & D(\alpha_1) \\ A(\alpha_2) & B(\alpha_2) & C(\alpha_2) & D(\alpha_2) \\ A(\alpha_3) & B(\alpha_3) & C(\alpha_3) & D(\alpha_3) \\ A(\alpha_4) & B(\alpha_4) & C(\alpha_4) & D(\alpha_4) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} s_{11} \\ s_{33} \\ s_{14} \\ s_{ko} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s'_1 \\ s'_2 \\ s'_3 \\ s'_4 \end{pmatrix}, \quad (4.16)$$

mit

$$\begin{aligned} A(\alpha) &= \cos^4 \alpha, \\ B(\alpha) &= \sin^4 \alpha, \\ C(\alpha) &= -2 \cos^3 \alpha \sin \alpha, \\ D(\alpha) &= \cos^2 \alpha \sin^2 \alpha, \end{aligned} \quad (4.17)$$

wobei  $s_{ko}$  die gekoppelte Nachgiebigkeit ist, die gleich  $s_{44} + 2s_{13}$  ist. Die Parameter dieser Gleichung sind in Abhängigkeit des Winkels in Abb. 4.22 dargestellt. Sie müssen sich voneinander so weit wie möglich unterscheiden, um dieses Gleichungssystem lösen zu können. Aus den Abbildungen 3.3 und 4.22 wird deutlich, dass die optimalen Schnittorientierungen  $-30^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $30^\circ$  und  $45^\circ$  sind. Bei diesen Orientierungen sind die Auswirkungen der Parameter auf die Schwingungen unterschiedlich. Alle Schnitte, die zur Bestimmung der Materialparameter benötigt wurden, sind in Abb. 3.3 dargestellt.

### 4.3.3 Flächenscherschwingung

Die Flächenscherschwingung kann zur Entkopplung der Nachgiebigkeiten  $s_{44}$  und  $s_{13}$  verwendet werden. Die Resonanzfrequenz eines Flächenschwingers ist in Gleichung (3.66) dargestellt. Aus dieser Gleichung kann die Nachgiebigkeit  $s_{44}$  extrahiert werden, wenn die Resonanzfrequenz bekannt ist.

Angenommen, ein Resonator mit der Dichte  $\rho$ , der Kantenlänge  $l$  und zwei bekannten Nachgiebigkeitskomponenten  $s_{11}$  und  $s_{33}$  schwingt mit einer Resonanzfrequenz  $f_r$ , so ergeben sich für die Gleichung (3.66) die folgenden Wur-



zelausdrücke als mathematische Lösung:

$$\begin{aligned}
s_{44,1} &= \varphi \left( (s_{11} + s_{33}) \sqrt{100\alpha + \gamma} \right) (\vartheta(100\alpha + \gamma) - f_r l \pi)^{-1/2}, \\
s_{44,2} &= \varphi \left( (s_{11} + s_{33}) \sqrt{100\alpha - \gamma} \right) (\vartheta(100\alpha - \gamma) - f_r l \pi)^{-1/2}, \\
s_{44,3} &= \varphi \left( (s_{11} + s_{33}) \sqrt{100\alpha - \beta} \right) (\vartheta(100\alpha - \beta) + f_r l \pi)^{-1/2}, \\
s_{44,4} &= \varphi \left( (s_{11} + s_{33}) \sqrt{100\alpha + \beta} \right) (\vartheta(100\alpha + \beta) + f_r l \pi)^{-1/2},
\end{aligned} \tag{4.18}$$

mit den Parametern  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\varphi$  und  $\vartheta$  gleich:

$$\begin{aligned}
\alpha &= (\rho(s_{33} + s_{11}))^{-1/2}, \\
\beta &= 0,99288(10144\alpha^2 + 1003f_r l \pi \alpha)^{1/2}, \\
\gamma &= 0,99288(10144\alpha^2 - 1003f_r l \pi \alpha)^{1/2}, \\
\varphi &= 1,029 \cdot 10^{-4}, \\
\vartheta &= 0,20227.
\end{aligned} \tag{4.19}$$

Obwohl es vier unterschiedliche Lösungen der Gleichung gibt, entspricht nur  $s_{44,2}$  der Nachgiebigkeit  $s_{44}$ . Die andere Lösungen führen zu Ergebnissen, die einem Imaginäranteil beinhalten bzw. negativ sind.

#### 4.3.4 Dickenscherschwungung

Um die noch verbliebene Nachgiebigkeitskomponente  $s_{12}$  zu bestimmen, wurde eine Dickenscherschwungung eines Y-Schnitt-Resonators verwendet. Es ist möglich die Nachgiebigkeit  $s_{12}$  anhand der Steifigkeit  $c_{66}$  und den Nachgiebigkeiten  $s_{11}$ ,  $s_{14}$  und  $s_{44}$  zu bestimmen [51].

Mit Gleichung (3.24), welche die Relation zwischen der Nachgiebigkeit und der Steifigkeit definiert, kann die Steifigkeit  $c_{66}$  wie folgt bestimmt werden:

$$c_{66} = \frac{\Delta_{66}^s}{\Delta^s}, \tag{4.20}$$

wobei die Determinante  $\Delta_{66}^s$  durch die folgende Gleichung definiert ist

$$\begin{aligned}
 \Delta_{66}^s &= \det \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & -s_{14} & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 \\ s_{14} & -s_{14} & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{pmatrix} \\
 &= s_{44} \det \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & -s_{14} \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 \\ s_{14} & -s_{14} & 0 & s_{44} \end{pmatrix}. \tag{4.21}
 \end{aligned}$$

Die Determinante  $\Delta^s$  ist gleich

$$\begin{aligned}
 \Delta^s &= s_{66} \Delta_{66}^s - 2s_{14} \det \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & -s_{14} & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 \\ s_{14} & -s_{14} & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2s_{14} \end{pmatrix} \\
 &= 2(s_{11} - s_{12}) \Delta_{66}^s - 4s_{14}^2 \det \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & -s_{14} \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 \\ s_{14} & -s_{14} & 0 & s_{44} \end{pmatrix} \\
 &= 2(s_{11} - s_{12}) \Delta_{66}^s - 4s_{14}^2 \frac{\Delta_{66}^s}{s_{44}}. \tag{4.22}
 \end{aligned}$$

Aus den Gleichungen (4.20), (4.21) und (4.22) lässt sich die Nachgiebigkeit  $s_{12}$  wie folgt bestimmen

$$s_{12} = s_{11} - \frac{1}{2c_{66}} - \frac{2s_{14}^2}{s_{44}}. \tag{4.23}$$

Die mit dem HP E5100A Netzwerkanalysator gemessenen Resonanzspektren wurden mit einer analytischen Lösung der Bewegungsgleichung (3.50) bzw. (3.64) gefittet. Diese Anpassung hat die besten Ergebnisse geliefert und

**Tabelle 4.6:** Die optimalen Winkel  $\alpha_{optimal}$  und die tatsächlich erhaltenden Winkel  $\alpha_{real}$  von Resonatoren für die Längenschwingung.

$\alpha_{optimal}$	$\alpha_{real}$
$-30^\circ$	$-28^\circ 00'$
$0^\circ$	$0^\circ 00'$
$30^\circ$	$27^\circ 41'$
$45^\circ$	$43^\circ 10'$

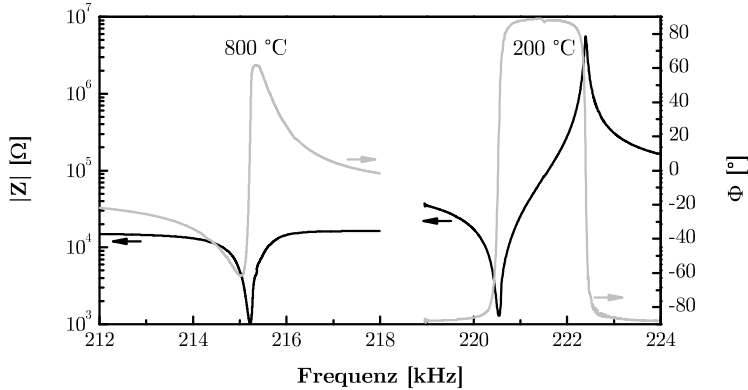
ermöglicht die Bestimmung aller Materialparameter bei höheren Temperaturen. Der dielektrische Koeffizient und die Leitfähigkeit wurden nicht mit Hilfe der Resonanzspektren gefittet, sondern aus den Impedanzdaten ermittelt.

### 4.3.5 Materialdaten

Es wurden vier 1 cm lange Langasit-Stäbchen mit der in Abb. 3.3 dargestellten Orientierung hergestellt. Zusätzlich wurde ein quadratförmiger Y-Schnitt Resonator (1 cm Kantenlänge, 500  $\mu\text{m}$  Dicke) zugeschnitten, der im Flächenschermodus angeregt werden kann. Zur Bestimmung der Steifigkeit  $c_{66}$  wurde ein runder Y-Schnitt-Resonator verwendet.

Da bei der Herstellung der Proben die Abmessungen sehr genau und die Winkel nur grob bestimmt werden können, wurde vorab eine präzise Bestimmung der Schnittwinkel durchgeführt. Die Proben wurden bei Raumtemperatur vermessen und die Nachgiebigkeit bestimmt. Die Ergebnisse wurden danach mit den Ergebnissen der Puls-Echo-Messungen verglichen, um die Schnittwinkel sehr genau bestimmen zu können. Es zeigte sich, dass die berechneten Kristallorientierungen von den angenommenen um bis zu  $2^\circ$  abweichen. Sie sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

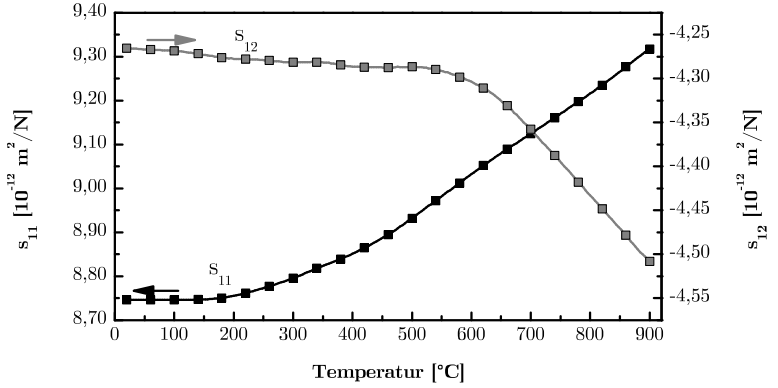
Die Resonatoren wurden mit Platinelektroden versehen und im Temperaturbereich von ca.  $20^\circ\text{C}$  bis  $900^\circ\text{C}$  untersucht. Die Resonanzfrequenzen der Stäbchen lagen je nach Kristallschnitt zwischen 200 kHz und 300 kHz. Die Resonanzfrequenz der Flächenscherschwingung betrug ca. 176 kHz und die der Dickenerschwingung ca. 5,5 MHz. Zusätzlich wurden die Ausdehnungskoeffizienten



**Abbildung 4.23:** Resonanzspektren eines in Längenschwingung angeregten Langasitstäbchens bei 200 °C und bei 800 °C.

des Langasits bei niedrigeren Temperaturen mitbetrachtet (siehe Tabelle E.2). Mit Hilfe dieser Koeffizienten wurden die Dichte, Länge, Breite und Dicke des Resonators als Funktion der Temperatur berücksichtigt. Ein typisches Resonanzspektrum der Längenschwingung von Langasitstäbchen bei 200 °C und 800 °C ist in Abb. 4.23 dargestellt.

Die gemessenen Resonanzspektren wurden mit der analytischen Lösung des Längenschwingers (3.50) gefittet, so dass sowohl die mechanischen als auch die piezoelektrischen Eigenschaften berechnet werden konnten. Dabei wurde der dielektrische Koeffizient  $\epsilon_{11}$  von den Impedanzmessungen übernommen. Die mechanischen Verluste wurden in Form der Viskosität mitgefittet. Die elektrischen Verluste in Form der Volumenleitfähigkeit wurden zuvor aus Impedanzmessungen ermittelt. Die mechanische Nachgiebigkeit wurde für vier Nachgiebigkeitskomponenten bestimmt. Da die Bestimmung der piezoelektrischen Koeffizienten nur zwei unterschiedliche Kristallorientierungen erfordert, wurden dafür die Schnitte mit der besten Qualität der Messdaten verwendet. Um die Nachgiebigkeit komplett zu berechnen, wurden noch Resonatoren, die im Flächen- und Dickenmodus schwingen, betrachtet. Die Temperaturabhängigkeit aller Nach-



**Abbildung 4.24:** Nachgiebigkeiten  $s_{11}$  und  $s_{12}$  des Langasits als Funktion der Temperatur.

giebigkeitskoeffizienten und der piezoelektrischen Koeffizienten sind in den Abbildungen 4.24, 4.25, 4.26 und 4.27 dargestellt.

### 4.3.6 Umrechnung des piezoelektrischen Koeffizienten und der Nachgiebigkeit

Sowohl die Nachgiebigkeit  $\mathbf{s}$  als auch der piezoelektrische Koeffizient  $\mathbf{d}$  können in die entsprechenden inversen Parameter, die Steifigkeit  $\mathbf{c}$  und den piezoelektrischen Koeffizienten  $\mathbf{e}$ , umgerechnet werden. Angenommen für eine Relation (3.16) gilt die folgende Gleichung

$$e_{111} = d_{1kl} \cdot c_{kl11} \equiv \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 d_{1kl} \cdot c_{kl11}. \quad (4.24)$$

Unter Berücksichtigung der Kristallsymmetrie lässt sich diese Gleichung wie folgt darstellen

$$e_{111} \equiv e_{11} = 2d_{11} \cdot c_{66} + d_{14} \cdot c_{14}. \quad (4.25)$$

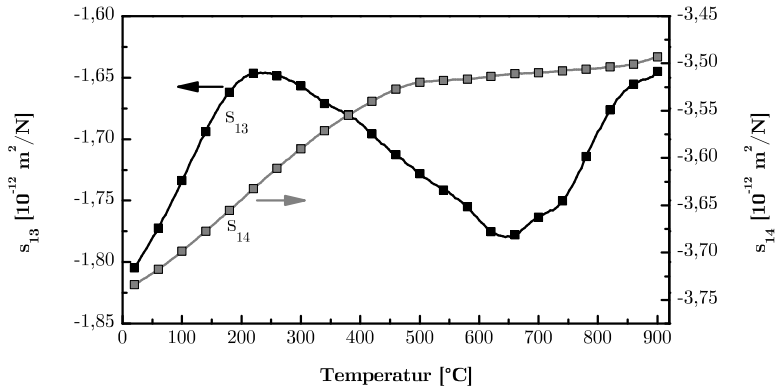


Abbildung 4.25: Nachgiebigkeiten  $s_{13}$  und  $s_{14}$  des Langasits als Funktion der Temperatur.

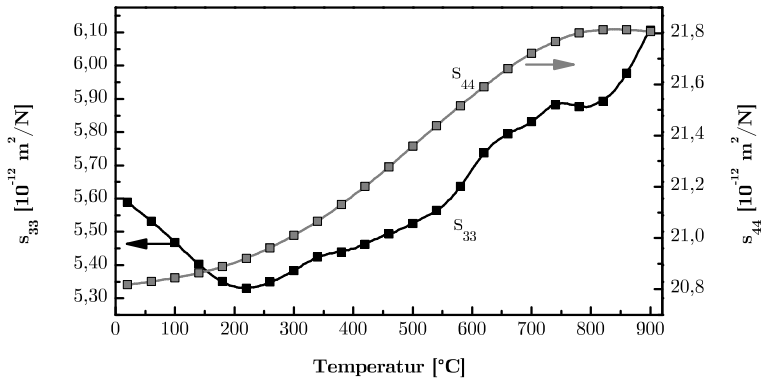
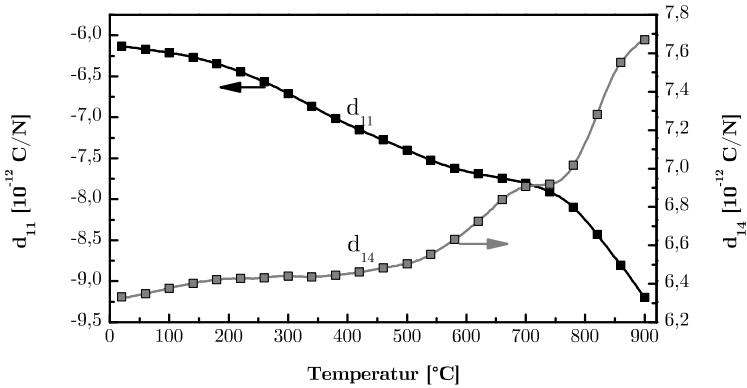


Abbildung 4.26: Nachgiebigkeiten  $s_{33}$  und  $s_{44}$  des Langasits als Funktion der Temperatur.



**Abbildung 4.27:** Piezoelektrische Koeffizienten  $d_{11}$  und  $d_{14}$  des Langasits als Funktion der Temperatur.

Ähnlich kann der Koeffizient  $e_{14}$  berechnet werden

$$e_{123} \equiv e_{14} = 2d_{11} \cdot c_{14} + d_{14} \cdot c_{44}. \quad (4.26)$$

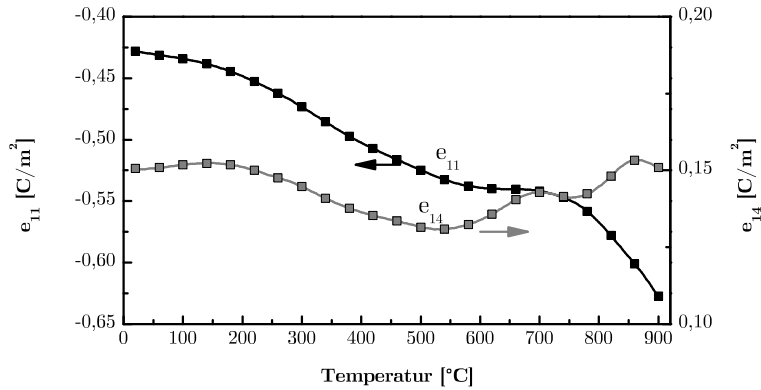
Der piezoelektrische Koeffizient  $\mathbf{e}$  ist in der Abb. 4.28 dargestellt.

Um die Steifigkeit zu bestimmen, wurde die in der Gleichung (3.24) dargestellte Relation verwendet. Alle Komponenten der Steifigkeit des Langasits als Funktion der Temperatur sind in den Abbildungen 4.29, 4.30 und 4.31 dargestellt.

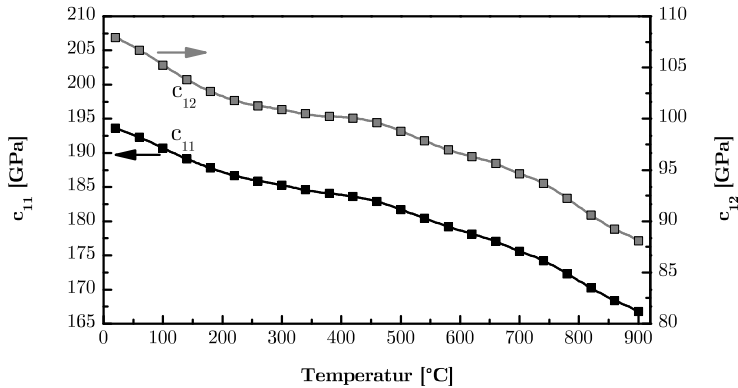
### 4.3.7 Zusammenfassung

Die mechanischen und piezoelektrischen Eigenschaften des Langasits wurden im Temperaturbereich von 20 °C bis 900 °C untersucht. Durch die Verwendung mehrerer Schwingungsmodi und Kristallorientierungen konnten alle Parameter der Resonatoren bestimmt werden.

Die Ergebnisse dieser Messungen zeigten, dass die piezoelektrischen Koeffizi-



**Abbildung 4.28:** Piezoelektrischer Koeffizient  $e$  des Langasits als Funktion der Temperatur. Der Koeffizient ist anhand des piezoelektrischen Koeffizienten  $d$  berechnet worden.



**Abbildung 4.29:** Steifigkeiten  $c_{11}$  und  $c_{12}$  des Langasits als Funktion der Temperatur.



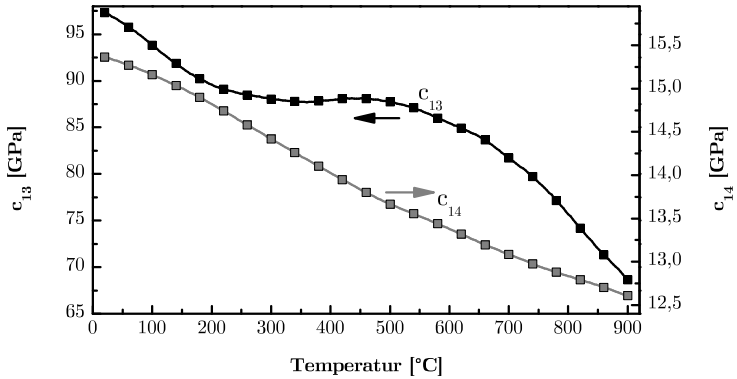


Abbildung 4.30: Steifigkeiten  $c_{13}$  und  $c_{14}$  des Langasits als Funktion der Temperatur.

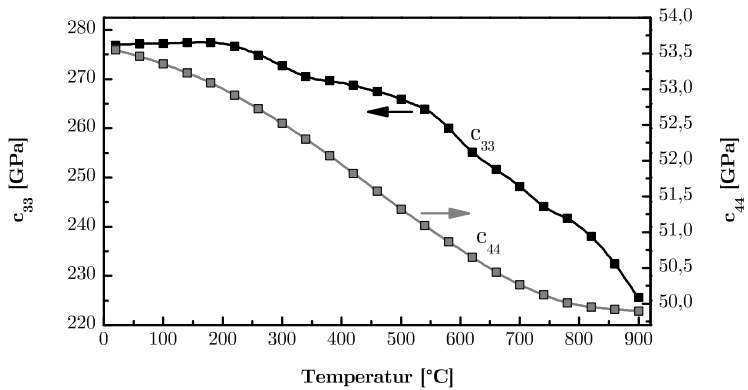


Abbildung 4.31: Steifigkeiten  $c_{33}$  und  $c_{44}$  des Langasits als Funktion der Temperatur.

enten des Langasits auch bei Temperaturen bis 900 °C fast genau so groß wie bei Raumtemperatur sind. Aufgrund eines sehr niedrigen Volumenwiderstandes der Resonatoren ist die Antiresonanzfrequenz unsichtbar. Es lassen sich aber dennoch die Materialparameter aus dem Fit der analytischen Lösung bestimmen.

Anhand der Materialparameter des Langasits können nun im folgenden Abschnitt temperaturkompensierte Schnitte vorgeschlagen werden. Da die Temperaturabhängigkeit der effektiven Steifigkeit von der Kristallorientierung abhängt und damit die Schwingung eines Resonators richtungsabhängig bestimmt, kann eine Kristallorientierung gesucht werden, die deutlich kleinere temperaturabhängige Änderungen der Resonanzfrequenz aufweist. Ein zu minimierender Parameter für eine gegebene Arbeitstemperatur  $T$  ist die relative Änderung der Resonanzfrequenzen:

$$\frac{1}{f_r} \cdot \frac{\Delta f}{\Delta T} = \frac{|f_r(T + \Delta T) - f_r(T - \Delta T)|}{2f_r(T)\Delta T} \quad (4.27)$$

mit  $\Delta T = 20$  K, was der Änderung der Resonanzfrequenz eines typischen 5 MHz Y-Schnitt Langasitresonators um 10 kHz entspricht.

## **5 Diskussion**

### **5.1 Vergleich der Transportmodelle und Leitfähigkeitsmessungen**

#### **5.1.1 Sauerstofftransport**

In Kapitel 2 dieser Arbeit wurden mehrere Transportmodelle vorgeschlagen. Laut Tabelle 4.2 ist einkristalliner Langasit zum Nachweis des Sauerstoffdefektmodells nicht geeignet, da die Einstellung des Gleichgewichts für Temperaturen unterhalb von 900 °C zu lange dauert. Aus diesem Grund wurden die Leitfähigkeitsmessungen von H. Seh an polykristallinem Langasit durchgeführt [33]. Da die Größe der Einkristalle (Körner) sehr klein ist, ist der Diffusionsweg kurz. Daher ändert sich der Volumenwiderstand viel schneller, wenn der Sauerstoffpartialdruck geändert wird. Die Volumen- und Oberflächeneigenschaften des Materials wurden von einander getrennt. Es wurde angenommen, dass der polykristalline Langasit im Volumenbereich sich chemisch und physikalisch ähnlich zu einkristallinem Langasit verhält.

Da die Leitfähigkeit des Langasits nicht nur von dem Sauerstoffpartialdruck abhängt, wurde darauf hingewiesen, dass dieses Modell keine vollständige Beschreibung des Materialtransports im Langasit darstellt.

#### **5.1.2 Wasser- und Wasserstofftransport**

Die Leitfähigkeitsmessungen, die in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre durchgeführt wurden, zeigten, dass die Leitfähigkeit des Langasits kleiner wird,

wenn der Sauerstoffpartialdruck verringert wird. Aufgrund dieser Messungen wurde ein Leitfähigkeitsmodell vorgeschlagen, welches vom Quarz adaptiert und erweitert wurde. Gemäß des Modells kann sowohl Wasser als auch Wasserstoff mit dem Material reagieren und ins Volumen des Quarzes diffundieren.

Das Wasser kann sich in Langasit auf zwei unterschiedliche Weisen einbauen. In Z-Richtung, wo die Sauerstoffatome im Kristallgitter „Sauerstoffkanäle“ bilden (siehe Abb. 2.1), kann ein Proton zwischen zwei Sauerstoffatomen hin- und herspringen. Diese Behauptung wurde mittels mehrerer Messungen in Z-Richtung bestätigt. Dort ist die Abhängigkeit  $\sigma_Z \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}$  im ganzen Temperaturbereich und allen Gesamtkonzentrationen des Wassers erhalten geblieben.

In X-Richtung existieren die „Sauerstoffkanäle“ nicht. Hier benötigt das Wasser zusätzlich noch die Sauerstoffleerstellen, um diffundieren zu können. Daher hängt die Leitfähigkeit nicht nur vom Wasserdampfdruck, sondern auch von der Konzentration der Sauerstoffleerstellen ab. Bei niedrigen Temperaturen ist die Konzentration der Leerstellen „eingefroren“. Daher hängt die Leitfähigkeit praktisch nur vom Wasserdampfdruck ( $\sigma_X \propto p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}$ ) ab. Mit steigender Temperatur entsteht eine Abhängigkeit zwischen der Konzentration der Sauerstoffleerstellen und dem Sauerstoffpartialdruck. Aus diesem Grund wird die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Wasserdampfdruck bei höheren Temperaturen immer kleiner. Die Messungen haben dieses Modell völlig bestätigt. Mit steigender Temperatur verringert sich der Exponent 1/2, bei 600 °C ist er gleich 2/5, bei 800 °C ist er gleich 1/5.

Das Modell für den Transport vom Wasser wurde zusätzlich mit weiteren Messmethoden bestätigt. Sowohl Infrarotspektroskopie als auch die massenspektrometrischen Messungen (SIMS) zeigten, dass Wasserstoff und Wasser sehr schnell in Langasit diffundieren. Schon bei 600 °C wird der Langasit (5 mm × 5 mm × 0,5 mm) mit OH-Gruppen aus Wasserstoff bzw. Wasserdampf innerhalb von vier Stunden gesättigt.

Während der Messungen wurde beobachtet, dass Langasit dazu neigt, Gallium zu verlieren. Gallium hat nicht nur den höchsten Dampfdruck aller Komponenten, sondern kann auch in Form eines Galliumsuboxides den Langasit

verlassen. Wenn sich der Langasit bei höheren Temperaturen in reduzierenden Atmosphären, wie beispielsweise Kohlenstoffmonoxid befindet, wird der Reduktionsprozess (4.11) bzw. (4.12) beschleunigt und der Langasit im Oberflächenbereich zerstört. Aus diesem Grund sollten die Langasitisomorphe, die weniger Gallium enthalten, weiter untersucht werden.

## 5.2 Materialkonstanten

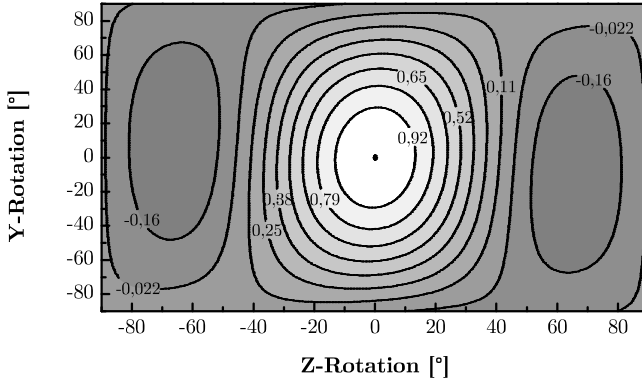
Die Materialkonstanten wurden mit Hilfe des Fits eines physikalischen Modells bestimmt. Ein Fit der Impedanz, der auf dem eindimensionalen Modell des Resonators basiert, ermöglicht sowohl die vollständige Bestimmung des Steifigkeits- bzw. Nachgiebigkeitstensors als auch die Bestimmung des piezoelektrischen Koeffizienten.

Bei 900 °C, wo der Volumenwiderstand des Langasits einige Kiloohm beträgt, ist der Peak der Antiresonanzfrequenz nicht mehr sichtbar, und die Ausprägung der Impedanz sehr gering.

### 5.2.1 Mechanische Parameter

Die elastomechanischen Parameter des Langasits wurden in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 900 °C untersucht. Ein Vergleich mit Materialparametern anderer Forschungsgruppen (siehe Tabelle E.1) bei Raumtemperatur zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit bestimmten Materialparametern. Sowohl die Steifigkeit als auch die Nachgiebigkeit weichen von den publizierten Daten höchstens um 2% ab. Nur die Steifigkeit  $c_{33}$  und die Nachgiebigkeit  $s_{12}$  zeigen eine Abweichung von 6%, weil sie nur indirekt bestimmt werden konnten.

Bei der Bestimmung der mechanischen Parameter muss der Einfluss von Fehlern im Messaufbau mitbetrachtet werden. Der Fit des physikalischen Modells liefert ungenaue absolute Daten und muss bei Raumtemperatur mit einem be-



**Abbildung 5.1:** Piezoelektrischer Koeffizient  $e_{26} = -2e_{11}$  bei 600 °C (in  $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$ ) in Abhängigkeit von der Kristallorientierung. Mit Hilfe dieses Bildes kann bestimmt werden, ob bei einer gewünschten Orientierung ein Resonator noch schwingen kann.

kannten Datensatz kalibriert werden. Jeder Messfehler in diesem Referenzdatensatz wirkt sich so auf die Genauigkeit der Daten bei hohen Temperaturen aus. Insbesondere die Ungenauigkeit des Kristallschnittes hat einen Einfluss auf die Ergebnisse. Die Platinkontaktierung dämpft weiterhin die akustischen Wellen im Langasit und könnte auch zur Änderung von bestimmten piezoelektrischen Koeffizienten führen. Auch der Einbau der Langasitstäbchen im Probenhalter verursacht eine unvermeidbare Massenbelastung eines Resonators, welche zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz führt sobald die Probe nicht genau in der Mitte festgehalten wird. Für die Frequenzverschiebung gilt dann die Sauerbrey Formel [78]

$$\frac{\Delta f}{f_r} = \frac{-\Delta m}{m}, \quad (5.1)$$

wobei  $f_r$  die Resonanzfrequenz,  $\Delta f$  die Verschiebung der Resonanzfrequenz,  $m$  die Masse des Resonators und  $\Delta m$  die Änderung der Masse sind.

### 5.2.2 Piezoelektrische Parameter

Mit Hilfe der Längenschwinger wurde der piezoelektrische Koeffizient  $d$  bestimmt und in den piezoelektrischen Koeffizienten  $e$  umgerechnet. Es wurde beobachtet, dass auf Langasit basierende Resonatoren auch bei einer Temperatur von 900 °C ein ausgeprägtes Schwingungsverhalten aufweisen. Die Messungen beweisen, dass Langasit grundsätzlich als Hochtemperaturresonator verwendbar ist. Die Temperaturabhängigkeit des piezoelektrischen Koeffizienten sollte keine Beschränkung für Langasit darstellen.

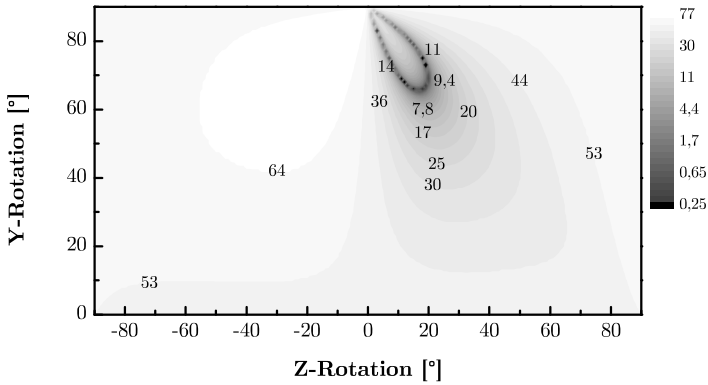
Die piezoelektrischen Koeffizienten  $d$  und  $e$  wurden mit den in Tabelle E.1 zusammengefassten Literaturdaten verglichen. Im Fall der piezoelektrischen Koeffizienten  $d_{11}$  und  $e_{11}$  ist die Abweichung sehr klein. Die Koeffizienten  $d_{14}$  und  $e_{14}$  zeigen mit bis zu 11% deutliche Unterschiede.

### 5.2.3 Temperaturkompensierte Schnitte

Anhand der gemessenen Daten lassen sich für bestimmte Temperaturbereiche temperaturkompensierte Schnitte bestimmen.

Im Fall eines nicht gedrehten Y-Schnitt-Resonators liegt eine starke Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz vor. So ändert sich die Resonanzfrequenz in einem Temperaturbereich von 580–620 °C um ungefähr 50 ppm·K<sup>-1</sup>. Im Fall eines Resonators der bei unterschiedlichen Temperaturen arbeitet wurde bisher zur Stabilisierung der Resonanzfrequenz eine Temperaturkompensation rechnerisch mit Hilfe des dritten Obertones durchgeführt [79].

Es wurde eine Komponente des Steifigkeitstensors, die die Scherschwingung bestimmt, für ein um zwei Achsen (Y und Z) rotierten Resonator laut Gleichung (A.2) berechnet. Mit dieser Steifigkeit wurde die Resonanzfrequenz in den Temperaturbereichen von 480–520 °C, 580–620 °C und 680–720 °C bestimmt. Die relativen Änderungen der Resonanzfrequenz wurden danach berechnet. Zusätzlich musste verifiziert werden, ob bei den gewünschten Schnitten der Resonator noch zu Schwingungen angeregt werden kann. In Abb. 5.1



**Abbildung 5.2:** Frequenzänderung (in  $\text{ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ ) eines rotierten Y-Schnittes von Langasit im Temperaturbereich von 480 bis 520 °C.

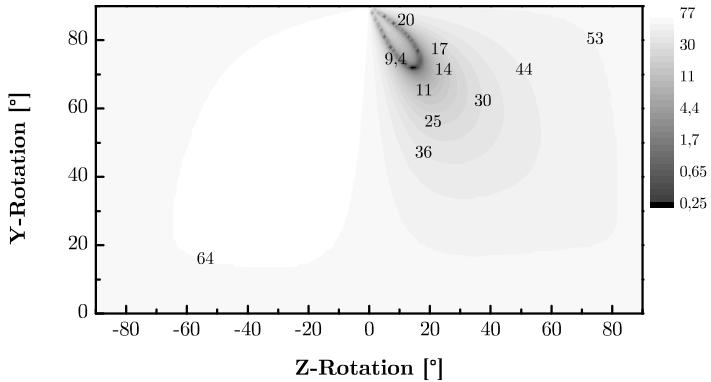
wurde der effektive piezoelektrische Koeffizient  $e'_{26}$  dargestellt, der die Dickenschwingung bestimmt. Je kleiner dieser Koeffizient ist, desto schwächer ist die Amplitude der Resonanz.

Ein (YZ) Dickenschwinger weist laut Gleichung (4.27) Schwankungen der Resonanzfrequenz von unter  $0,25 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$  in den Temperaturbereichen von 480–520 °C, 580–620 °C und 680–720 °C auf. Diesen Schnitt erhält man durch eine 15° Rotation um die Z-Achse und danach durch eine 72° Rotation um die Y-Achse des Koordinatensystems.

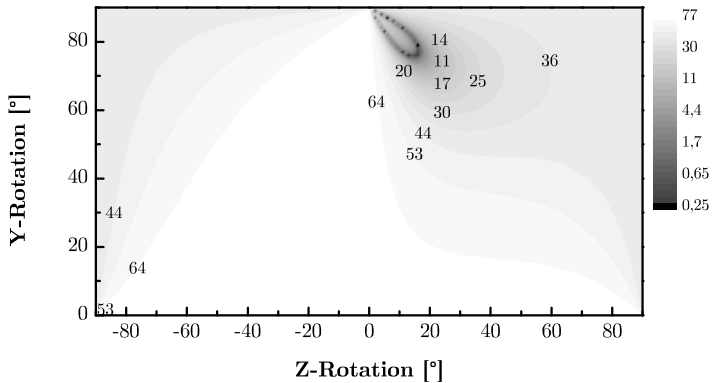
Die Temperaturabhängigkeiten der Resonanzfrequenz die nach der Gleichung (4.27) bestimmt wurden, sind in den Abb. 5.2, 5.3 und 5.4 für drei unterschiedliche Temperaturen dargestellt.

Zusätzlich wurde die Steifigkeit des kompensierten Schnittes, welche die Scherschwingung bestimmt, in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 900 °C berechnet und in der Abb. 5.5 dargestellt. Ab einer Temperatur von ca. 450 °C hängt die Steifigkeit nur noch sehr wenig von der Temperatur ab.

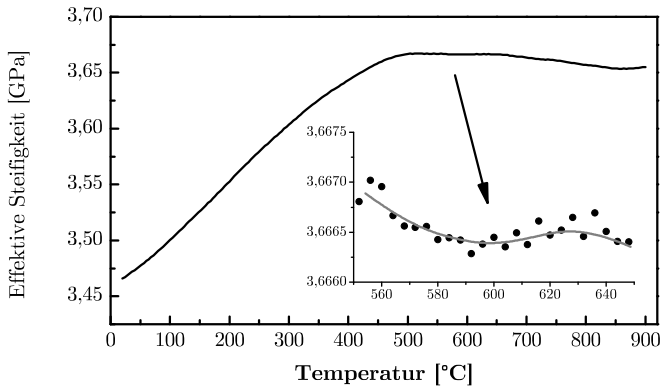




**Abbildung 5.3:** Frequenzänderung (in  $\text{ppm} \cdot \text{K}^{-1}$ ) eines rotierten Y-Schnittes von Langasit im Temperaturbereich von 580 bis 620 °C.



**Abbildung 5.4:** Frequenzänderung (in  $\text{ppm} \cdot \text{K}^{-1}$ ) eines rotierten Y-Schnittes von Langasit im Temperaturbereich von 680 bis 720 °C.



**Abbildung 5.5:** Effektive Steifigkeit eines rotierten Y-Schnittes im gesamten Temperaturbereich. Ab ca. 450 °C sinkt die Abhängigkeit der Steifigkeit von der Temperatur sehr deutlich.

### 5.3 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die ermittelten Eigenschaften von Langasit haben gezeigt, dass das Material für Hochtemperaturanwendungen sehr gut geeignet ist. Ein Sensor für Brennstoffzellen ist ein typisches Beispiel für eine Anwendung des Langasits.

Die elektrischen Eigenschaften des Langasits zeigen, dass der Einfluss der Atmosphäre, beispielsweise  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ , mitberücksichtigt werden muss. Die Anwendungsmöglichkeiten in Kohlenstoffmonoxid beschränken sich auf einen Sauerstoffpartialdruckbereich bis  $10^{-14}$  bar, da es bei noch kleineren Partialdrücken zu einer Abdampfung des Galliums bzw. des Galliumsuboxides und dadurch zu einer Zerstörung des Materials im Oberflächenbereich kommen kann.

Herkömmliche Langasit-basierte (YZ)-Sensoren weisen eine starke Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz auf. Um diesen Effekt zu minimieren, wurde bisher eine Kompensation mit Hilfe des dritten Obertons verwendet. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass ein spezieller Schnitt anstatt der Kom-

pensation verwendet werden kann. Resonante Gassensoren für den Einsatz im Hochtemperaturbereich können so mit einer stabilen Resonanzfrequenz ( $\Delta f \approx 0,25 \text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$ ), die bis zu 500 mal besser als die Stabilität eines Y-Schnitt-Resonators ist, ermöglicht werden.



## A Drehung eines Koordinatensystems

### Transformationsmatrizen

Zur Drehung eines Koordinatensystems ist eine Transformationsmatrix erforderlich. Die Transformationsmatrix ergibt sich als Superposition aus den Drehungen um die drei Hauptachsen. Diese können mit den folgenden Matrizen beschrieben werden:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}^X &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & \sin \alpha \\ 0 & -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}, & \mathbf{a}^Y &= \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix}, & (A.1) \\ \mathbf{a}^Z &= \begin{pmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ -\sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

mit den Winkeln  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  als Drehung um die jeweilige Hauptachse.

### Drehung eines Tensors

Um einen Tensor zu drehen, ist eine Rotationsmatrix  $a_{ij}$  erforderlich. Je nach Stufe des Tensors werden die folgenden Gleichungen angewendet:

$$\begin{aligned} 1. \text{ Stufe : } & u'_i = a_{im} \cdot u_m, \\ 2. \text{ Stufe : } & \varepsilon'_{ij} = a_{im} a_{jn} \cdot \varepsilon_{mn}, \\ 3. \text{ Stufe : } & d'_{ijk} = a_{im} a_{jn} a_{ko} \cdot d_{mno}, \\ 4. \text{ Stufe : } & c'_{ijkl} = a_{im} a_{jn} a_{ko} a_{lp} \cdot c_{mnop}, \end{aligned} \tag{A.2}$$

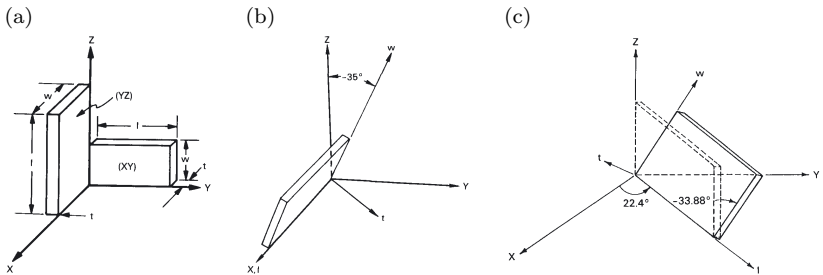
wobei in jeder Gleichung die Tensorschreibweise (siehe Gleichungen (3.3) und (3.4) auf der Seite 25) angewendet wurde.

## B Notation der Schnittorientierung

Um die Kristallorientierungen der Resonatoren zu standardisieren, hat das IEEE-Komitee eine kompakte Notation für die Schnittorientierung definiert [52]. Die Notation beschreibt den Weg von einer hypothetischen Platte senkrecht zu einer der Hauptachsen  $X$ ,  $Y$  oder  $Z$ , durch drei Drehungen um die Achsen der Platte bis zur abschließenden Orientierung.

Die Beschriftung der Schnitte erfolgt mit Hilfe von zwei bis fünf Buchstaben in runden Klammern und bis zu drei Winkeln. Die Angabe der Hauptachsen  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  erfolgt hierbei mit Großbuchstaben. Die Kleinbuchstaben  $l$  für die Länge,  $w$  für die Breite und  $t$  für die Dicke entsprechen den Kanten eines quaderförmigen Kristalls.

Die größte Fläche der Probe ist durch den ersten Buchstaben definiert. Es ist die Hauptachse, die senkrecht zur Fläche der Probe vor den Drehungen ist. Der zweite Buchstabe definiert die Hauptachse, welche sich parallel zur Länge



**Abbildung B.1:** Schnittorientierung nach IEEE-Standard. Das Bild (a) stellt die ungedrehte Fläche mit der Länge  $l$ , der Breite  $w$  und der Dicke  $t$  dar. Das Bild (b) stellt den (YXI)  $-35^\circ$  Schnitt, und das Bild (c) stellt den Schnitt (YXwl)  $22,4^\circ/-33,88^\circ$  dar.

befindet. Weitere Buchstaben definieren eventuelle Rotationen um die Achsen der Probe, welche zum Erreichen der finalen Orientierung nötig sind.

## **Schnitte ohne Rotation**

Schnitte, die senkrecht zu einer der Hauptachsen verlaufen, benötigen keine Beschreibung durch eine Drehung, und werden nur durch zwei Buchstaben definiert. Bei Sensoranwendungen von Langasit werden meist (XY) bzw. (YZ) Schnitte verwendet.

## **Einfache Rotation**

Bei Quarz-basierten Sensoren werden meist einfach rotierte Schnitte eingesetzt. Diese entstehen durch eine Rotation eines (YX)-Schnittes. Um eine einfache Drehung zu definieren, werden drei Buchstaben und ein Winkel benötigt. In Abb. B.1b ist ein so genannter AT-Schnitt des Quarzes dargestellt: (YXl)  $-35^\circ$ . Dieser Schnitt hat den Vorteil, dass er bei Raumtemperatur eine Temperaturkompensation aufweist.

## **Zweifache Rotation**

Abb. B.1c zeigt einen Quarzresonator mit SC-Schnitt, bei dem es sich um einen zweifach rotierten Schnitt handelt. Die zweifache Drehung benötigt vier Buchstaben und zwei Winkel, beispielsweise (YXwl)  $22,4^\circ / -33,88^\circ$ .

## **Dreifache Rotation**

Die dreifache Rotation des Resonators ist unüblich, aber in der IEEE-Notation zugelassen. Sie benötigt fünf Buchstaben und drei Winkel.



## C Diffusion

### C.1 Ficksche Gesetze

In einem Festkörper mit inhomogenen Stoffkonzentrationen finden Transportprozesse statt, die zum Ausgleich der Konzentration  $c$  innerhalb des Volumens führen. Die Intensität und die Richtung des Teilchenstromes wird durch den Stromdichtevektor  $\mathbf{j}$  beschrieben. Der Fluss findet in Richtung des Konzentrationsgefälles statt und ist mit dem Faktor  $\mathbf{D}$  gleich

$$\mathbf{j} = -\mathbf{D}\nabla c. \quad (\text{C.1})$$

Dieser Zusammenhang wird als das erste Ficksche Gesetz bezeichnet. Ein negatives Vorzeichen bedeutet, dass der Stoff in Richtung der niedrigeren Konzentration für einen üblicherweise positiven Proportionalitätsfaktor  $\mathbf{D}$  fließt. Dieser Faktor wird als Diffusionskoeffizient bezeichnet und hat die Einheit  $\text{m}^2/\text{s}$ . Im Allgemeinen ist der Diffusionskoeffizient ein Tensor der zweiten Stufe.

In den meisten Fällen kann ein Transportvorgang als ein eindimensionales Problem mit einem konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten betrachtet werden. Der Nablaoperator  $\nabla$  kann dann vereinfacht werden zu

$$j_i = -D_{ii} \frac{\partial c}{\partial x_i}. \quad (\text{C.2})$$

Der Übergang von einer zeitlich konstanten zu einer Änderung der Konzentration erfolgt mit der Kontinuitätsgleichung:

$$\nabla \mathbf{j} = -\frac{\partial c}{\partial t}. \quad (\text{C.3})$$

Durch Einsetzen von (C.1) in (C.3) erhält man

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla (\mathbf{D} \nabla c), \quad (\text{C.4})$$

wobei für den eindimensionalen Fall gilt

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( D \frac{\partial c}{\partial x_i} \right), \quad D \equiv D_{ii}. \quad (\text{C.5})$$

Dieser Zusammenhang wird als das zweite Ficksche Gesetz bezeichnet. Für den Fall, dass der Diffusionskoeffizient ortsunabhängig ist

$$\frac{\partial}{\partial x_i} D \equiv D \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad (\text{C.6})$$

nimmt Gleichung (C.5) die folgende Form an

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2}. \quad (\text{C.7})$$

## C.2 Analytische Lösung

Das zweite Ficksche Gesetz (C.5) hat eine unendliche Anzahl an analytischen Lösungen, die sich durch ihre Randbedingungen unterscheiden. Häufig liegt der Fall vor, dass Teilchen aus einem „unendlichen“ Reservoir in ein Volumen diffundieren z.B. Gas, welches in eine Oberfläche diffundiert. Für einen ortsunabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D$ , eine räumlich konstante Anfangskonzentration  $c_0$  des diffundierenden Stoffes im Volumen, eine konstante Oberflächenkonzentration des Stoffes  $c_s$  und eine Diffusionszeit  $t$ , lautet dann eine Lösung des Fickschen Gesetzes wie folgt

$$\frac{c(x) - c_s}{c_0 - c_s} = \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right), \quad (\text{C.8})$$

wobei  $\operatorname{erf}(x)$  die Errorfunktion ist

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du. \quad (\text{C.9})$$

---

Aufgrund eines Oberflächenaustausches des Stoffes an der Probe ist jedoch die Oberflächenkonzentration des Stoffes  $c_s$  nicht konstant und unterscheidet sich von der Konzentration des Stoffes im Gas. Angenommen dass es sich um einen Prozess der erster Ordnung handelt, lautet die Stromdichte durch die Oberfläche wie folgt:

$$j(0, t) = K (c_g - c_s(t)), \quad (\text{C.10})$$

wobei  $K$  der Oberflächenaustauschkoeffizient,  $c_g$  die Konzentration des Stoffes in der Gasphase und  $c_s(t)$  die Konzentration des Stoffes an der Oberfläche sind. Unter diesen Bedingungen lautet die Lösung des Fickschen Gesetzes wie folgt [80]

$$\frac{c - c_0}{c_g - c_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \exp\left(\frac{xK + tK^2}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x + 2tK}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (\text{C.11})$$

mit

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x). \quad (\text{C.12})$$

Man sieht unmittelbar, dass für  $K \rightarrow 0$  die gesamte rechte Seite der Gleichung (C.11) Null wird. Es findet kein Austausch statt und die Konzentration  $c$  ist gleich  $c_0$ . Wenn aber  $K \rightarrow \infty$  geht, wird der zweite Term Null. In diesem Fall entspricht diese Gleichung der Gleichung (C.8).

### C.3 Numerische Lösung

Die Gleichung (C.5) kann für ein bestimmtes Zeitintervall  $\Delta t$  und Längenintervall  $\Delta x$  numerisch differenziert werden

$$\frac{c_j^{n+1} - c_j^n}{\Delta t} = \frac{D_{j+\frac{1}{2}}(c_{j+1}^n - c_j^n) - D_{j-\frac{1}{2}}(c_j^n - c_{j-1}^n)}{(\Delta x)^2}, \quad (\text{C.13})$$

wobei sich die Indizes  $n$  auf die Zeit und die Indizes  $j$  auf die Länge beziehen. Ähnlich, kann die Gleichung für die Zeit  $t = (n+1)\Delta t$  differenziert werden:

$$\frac{c_j^{n+1} - c_j^n}{\Delta t} = \frac{D_{j+\frac{1}{2}}(c_{j+1}^{n+1} - c_j^{n+1}) - D_{j-\frac{1}{2}}(c_j^{n+1} - c_{j-1}^{n+1})}{(\Delta x)^2}. \quad (\text{C.14})$$

Der Diffusionskoeffizient  $D_{j+\frac{1}{2}}$  ist der Mittelwert des Diffusionskoeffizienten zwischen den Punkten  $j$  und  $j+1$ . Die Linearkombination der Gleichungen (C.13) und (C.14) ergibt das Crank-Nicolson Schema [64]

$$\begin{aligned} \frac{c_j^{n+1} - c_j^n}{\Delta t} = & \frac{1}{2} \left( \frac{D_{j+\frac{1}{2}} (c_{j+1}^n - c_j^n) - D_{j-\frac{1}{2}} (c_j^n - c_{j-1}^n)}{(\Delta x)^2} \right) + \\ & \frac{1}{2} \left( \frac{D_{j+\frac{1}{2}} (c_{j+1}^{n+1} - c_j^{n+1}) - D_{j-\frac{1}{2}} (c_j^{n+1} - c_{j-1}^{n+1})}{(\Delta x)^2} \right). \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

In der Gleichung (C.15) befinden sich die Variablen, welche für  $t = n\Delta t$  bekannt sind, und die Variablen, die für  $t = (n+1)\Delta t$  ermittelt werden. Mit Hilfe der folgenden Abkürzungen

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\Delta t}{2(\Delta x)^2} \\ \beta_n^L &= \alpha D_{n-\frac{1}{2}} \\ \beta_n^R &= \alpha D_{n+\frac{1}{2}} \\ \gamma_n &= \alpha \left( D_{n-\frac{1}{2}} + D_{n+\frac{1}{2}} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

und der Annahme, dass die bestimmten Variablen von unbestimmten getrennt worden sind, lautet die Differenzengleichung (C.15) wie folgt

$$-\beta_j^L c_{j-1}^{n+1} + (1 + \gamma_j) c_j^{n+1} - \beta_j^R c_{j+1}^{n+1} = \beta_j^L c_{j-1}^n + c_j^n (1 - \gamma_j) + c_{j+1}^n \beta_j^R. \quad (\text{C.17})$$

Da die Gleichung (C.17) für jeden Punkt  $j = 1 \dots N$  des Konzentrationsprofils gilt, muss ein komplettes Gleichungssystem gelöst werden. Angenommen dass kein Fluss an beiden Rändern der Probe stattfindet,  $[-D \frac{\partial c}{\partial x}]_{x=0, x=N} = 0$ , lautet das Gleichungssystem wie folgt:

$$\begin{pmatrix} 1 + \beta_1^R & -\beta_1^R & 0 & \cdots & 0 \\ -\beta_2^L & 1 + \gamma_2 & -\beta_2^R & \cdots & 0 \\ 0 & -\beta_3^L & 1 + \gamma_3 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & -\beta_{N-1}^R \\ 0 & 0 & \cdots & -\beta_N^L & 1 + \beta_N^L \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \cdots \\ c_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \cdots \\ b_N \end{pmatrix}.$$

---


$$(C.18)$$

Dabei gilt:

$$\begin{aligned} b_1 &= -c_1(\beta_1^R - 1) + c_2\beta_1^R \\ \forall_{m=2\dots N-1} b_m &= c_{m-1}\beta_m^L - c_m(\gamma_m - 1) + c_{m+1}\beta_m^R \\ b_N &= c_{N-1}\beta_N^L - c_N(\beta_N^L - 1). \end{aligned} \quad (C.19)$$

Wenn noch zusätzlich der Fluss an einer Oberfläche der Probe betrachtet werden muss, der zur Konzentrationsdifferenz zwischen der Gasphase  $c_g$  und dem Volumen  $c_s$  der Probe proportional ist  $j(0, t) = K(c_g - c_s(t))$ , lautet das Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} 1 + \beta_1^R - \alpha\Delta x K & -\beta_1^R & 0 & \cdots & 0 \\ -\beta_2^L & 1 + \gamma_2 & -\beta_2^R & \cdots & 0 \\ 0 & -\beta_3^L & 1 + \gamma_3 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & -\beta_{n-1}^R \\ & & & -\beta_n^L & 1 + \beta_n^L \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \cdots \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \\ \cdots \\ b_n \end{pmatrix}. \quad (C.20)$$

Dabei gilt:

$$\begin{aligned} b_1 &= \left(\frac{\Delta x K}{D_0} (c_1 - c_g) + c_1\right)\beta_1^L - c_1(\gamma_1 - 1) + c_2\beta_1^R - \alpha\Delta x K c_g \\ \forall_{m=2\dots n-1} b_m &= c_{m-1}\beta_m^L - c_m(\gamma_m - 1) + c_{m+1}\beta_m^R \\ b_n &= c_{n-1}\beta_n^L - c_n(\beta_n^L - 1). \end{aligned} \quad (C.21)$$

Ist das Konzentrationsprofil am Anfang des Prozesses bekannt, so lässt sich mit Hilfe der Gleichungen (C.18) bzw. (C.20) ein physikalischer Prozess schrittweise simulieren. Um die freien Parameter (Diffusionskoeffizient  $D$ , Oberflächenaustauschkoeffizient  $K$  u.a.) zu fitten, kann ein Simplex-Verfahren angewendet werden [64]. In diesem Verfahren wird ein simuliertes Konzentrationsprofil mit dem gemessenen Profil verglichen, um eine Differenz  $-\chi^2$  zu be-

stimmen. Der Fitalgorithmus bestimmt dabei neue Parameter und wiederholt die Simulation, um sich iterativ der Lösung anzunähern.

Die Fitprozedur kann so verbessert werden, dass mehr als ein Diffusionskoeffizient zugelassen ist. Befindet sich im Volumen der Probe ein Phasenübergang, so kann der Transportvorgang in den beiden Phasen mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten beschrieben werden. Zusätzlich kann auch eine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration des Stoffes mitberücksichtigt werden.

## D Zusammenhang von Wasserstoffkonzentration und Absorption

Da Wasserstoff als Proton einen relativ hohen Diffusionskoeffizienten in Festkörpern besitzt, sind Diffusionsprofile mit einer Auswertung des entsprechenden Konzentrationsgradienten zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nicht geeignet. Oft ergeben sich sehr große Diffusionslängen oder sogar ein Hindurchdiffundieren durch die Probe. Die Konzentrationsprofile von Wasser bzw. Wasserstoff können daher mit Hilfe der SIMS nicht ermittelt werden, da mit diesem Verfahren nur die Oberfläche der Proben innerhalb weniger Mikrometer untersucht werden kann.

Für den Fall, dass Wasserstoff in eine dünne Probe an beiden Oberflächen eintritt, kann man die Menge des Wasserstoffs bzw. deren Änderung ausnutzen. In einer homogenen Probe, bei der die Konzentration des Stoffes im Anfangszustand durch eine Funktion  $f(x)$  definiert ist, kann die Konzentration als Funktion der Zeit  $C(x, t)$  definiert werden. Wenn die Konzentrationen des Stoffes an beiden Oberflächen  $C_1$  und  $C_2$  konstant sind<sup>1</sup>, kann die Konzentration innerhalb der Probe wie folgt bestimmt werden [66]:

$$\begin{aligned}
 C(x, t) = & \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1}{n} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp(-Dn^2\pi^2 t/l^2) \quad (\text{D.1}) \\
 & + \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp(-Dn^2\pi^2 t/l^2) \int_0^l f(x') \sin \frac{n\pi x'}{l} dx' \\
 & + C_1 + (C_2 - C_1),
 \end{aligned}$$

wobei  $l$  die Länge,  $t$  die Glühzeit und  $D$  der Diffusionskoeffizient sind. In

---

<sup>1</sup> Dieses ist beim Kontakt mit großen Gasvolumen der Fall.

den meisten Fällen ist die Anfangskonzentration innerhalb der Probe entweder Null oder konstant. Dies vereinfacht die Berechnung der Integrale in Gleichung (D.1).

Wenn die Konzentration in der Probe im Anfangszustand gleich  $C_0$  ist und die Konzentration des Stoffes in der Gasphase an beiden Oberflächen gleich  $C_1$  ist, und das Diffusionsprofil symmetrisch zur Mitte der Probe ist, lautet die Lösung der Gleichung (D.1) wie folgt

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}\right) \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l}. \quad (\text{D.2})$$

Der Quotient der Menge des in die Probe hineindiffundierenden Stoffes  $M_t$  nach der Zeit  $t$  geteilt durch die maximale Menge des Stoffes  $M_{\infty}$ , welche in die Probe diffundieren kann, kann unter den oben genannten Bedingungen durch folgende Gleichung definiert werden [66]:

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}\right). \quad (\text{D.3})$$

Die Gleichung (D.3) kann entweder graphisch für  $Dt/l^2$ , oder numerisch gelöst werden. Die gesamte Menge des Stoffes in der Probe kann zum Beispiel mit Hilfe der FT-IR Spektroskopie berechnet werden.



## E Materialparameter des Langasits bei Raumtemperatur nach verschiedenen Autoren

**Tabelle E.1:** Materialparameter des Langasits zusammengestellt aus verschiedenen Veröffentlichungen.

	[25]	[56]	[22]	R.-A. [11]	P.-E. [11]	[81]	[82]	[55]
$\rho$	5740	5739	5733			5742,4		5739
$c_{11}$		188,73	189,82		190,9	189,61	188,9	188,73
$c_{12}$		104,59	106,57		106,3	104,89	103,3	104,59
$c_{13}$		96,24	97,54		104,2	96,86	97,1	96,24
$c_{14}$		14,14	14,73		15,2	14,22	15,0	14,14
$c_{33}$		262,34	263,54		261,9	261,51	261,9	262,34
$c_{44}$		53,90	54,24		52,4	53,15	53,34	53,90
$s_{11}$	88,00			87,60	87,52			
$s_{12}$	-38,60			-40,33	-40,21			
$s_{13}$	-16,00			-18,51	-18,82			
$s_{14}$	-34,50			-35,90	-37,90			
$s_{33}$	50,40			55,91	53,15			
$s_{44}$	204			210	219,86			
$d_{11}$	-6,06		-6,15	-6,16				
$d_{14}$	5,65		6,01	5,36				
$e_{11}$		-0,426	-0,430	-0,450		-0,456		-0,426
$e_{14}$		0,078	0,148	0,077		0,150		0,078
$\varepsilon_{11}/\varepsilon_0$	18,97	18,10	19,20	18,99		18,96		18,7
$\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$	50,40	50,30	50,70	49,32		50,19		50,3

Die Einheiten lauten wie folgt: Steifigkeit  $c_{ij}$ : GPa, Nachgiebigkeit  $s_{ij}$ :  $10^{-13}\text{m}^2/\text{N}$ , piezoelektrischer Koeffizient  $d_{ij}$ :  $10^{-12}\text{CN}^{-1}$ , piezoelektrischer Koeffizient  $e_{ij}$ :  $\text{Cm}^{-2}$ . Bei [11] entsprechen R.-A. und P.-E. dem Resonanz-Antiresonanz- und dem Puls-Echo-Verfahren.

**Tabelle E.2:** Thermische Ausdehnungskoeffizienten des Langasits [55] im Temperaturbereich von 270 bis 600 K. Die Koeffizienten sind für  $T_0 = 298,15$  K bestimmt worden.

$ij$	$\alpha_{ij} [10^{-6}\text{K}^{-1}]$	$\beta_{ij} [10^{-9}\text{K}^{-2}]$	$\gamma_{ij} [10^{-12}\text{K}^{-3}]$
11-a	6,06	5,49	-4,91
11-b	6,05	6,05	-4,66
33-a	4,34	3,49	-3,51
33-b	4,40	5,63	-5,22

Anhand der Ausdehnungskoeffizienten kann die Dehnung  $\epsilon_{ij}$  wie folgt berechnet werden:  $\epsilon_{ij}(T) = \epsilon_{ij}^0 + \alpha_{ij}(T - T_0) + \beta_{ij}(T - T_0)^2 + \gamma_{ij}(T - T_0)^3$ .

**Tabelle E.3:** Atomkoordinaten in der Elementarzelle des Langasits an zwei unterschiedlichen Stellen des gezüchteten Langasiteinkristalls.

Atom	Lage	Sym.	x	y	z	$\mu$	Ref.
La	3e	2	0,582	0,000	0,000	1,00	[21] <sup>a</sup>
Ga(1)	1a	32	0,000	0,000	0,000	1,00	
Ga(2)	3e	2	0,235	0,000	0,500	1,00	
Ga(3)	2d	3	0,667	0,333	0,530	0,42	
Si(3)	2d	3	0,333	0,667	0,530	0,58	
O(1)	2d	3	0,667	0,333	0,217	1,00	
O(2)	6g	1	0,549	0,624	0,276	1,00	
O(3)	6g	1	0,764	0,927	0,778	1,00	[21] <sup>b</sup>
La	3e	2	0,581	0,000	0,000	1,00	
Ga(1)	1a	32	0,000	0,000	0,000	1,00	
Ga(2)	3e	2	0,235	0,000	0,500	1,00	
Ga(3)	2d	3	0,667	0,333	0,531	0,57	
Si(3)	2d	3	0,333	0,667	0,531	0,43	
O(1)	2d	3	0,667	0,333	0,199	1,00	
O(2)	6g	1	0,533	0,689	0,319	1,00	
O(3)	6g	1	0,778	0,918	0,766	0,97	

## Literaturverzeichnis

- [1] H. Fritze, H. L. Tuller, H. Seh, G. Borchardt, *High Temperature Nanobalance Sensor Based on Langasite*, Sensors & Actuators B **76** (2001) 103–107.
- [2] H. Fritze, H. L. Tuller, *Langasite for High Temperature Bulk Acoustic Wave Applications*, J. Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 976–977.
- [3] H. Seh, H. Tuller, H. Fritze, *Electrical Conductivity Prediction in Langasite for Optimized Microbalance Performance at Elevated Temperatures*, in: MRS Proceedings, 2002.
- [4] H. Seh, H. Tuller, H. Fritze, *Defect properties of langasite and effects on BAW gas sensor performance at high temperatures*, J. Europ. Ceram. Soc **24** (2004) 1425–1429.
- [5] J. A. Thiele, M. Pereira Da Cunha, *High Temperature LGS SAW Devices with Pt/WO<sub>3</sub> and Pd Sensing Films*, in: IEEE Ultrasonics Symposium, 2003, 1750–1753.
- [6] S. Q. Wang, J. Harada, S. Uda, *A Wireless Surface Acoustic Wave Temperature Sensor Using Langasite as Substrate Material for High-Temperature Applications*, Jap. J. Appl. Phys. **42** (2003) 6124–6127.
- [7] M. Sato, K. Moroishi, S. Ishigami, S. Sakharov, A. Medvedev, *Filter and resonator using langasite*, in: Frequency Control Symposium, 1996. 50th., Proceedings of the 1996 IEEE International, 1996, 379–383.
- [8] H. Ogi, J. Tian, T. Tada, M. Hirao, *Resonant Ultrasound Microscopy with Isolated Langasite Oscillator for Quantitative Evaluation of Local Elastic Constant*, Jap. J. Appl. Phys. **44** (2005) 4381–4384.

- [9] H. Kong, J. Wang, H. Zhang, X. Yin, S. Zhang, Y. Liu, X. Cheng, L. Gao, X. Hu, M. Jiang, *Growth, properties and application as an electrooptic Q-switch of langasite crystal*, Journal of Crystal Growth **254** (2003) 360–367.
- [10] A. A. Kaminskii, B. V. Mill, G. G. Khodzhabyan, A. F. Konstantinova, A. I. Okorochkov, I. M. Silvestrova, *Investigation of Trigonal  $(La_{1-x}Nd_x)_3Ga_5SiO_{14}$  Crystals I. Growth and Optical Properties*, Phys. Stat. Sol. (A) **80** (1983) 387–398.
- [11] A. A. Kaminskii, B. V. Mill, G. G. Khodzhabyan, A. F. Konstantinova, A. I. Okorochkov, I. M. Silvestrova, *Investigation of Trigonal  $(La_{1-x}Nd_x)_3Ga_5SiO_{14}$  Crystals II. Spectral Laser and Electromechanical Properties*, Phys. Stat. Sol. (A) **80** (1983) 607–620.
- [12] A. Gotalskaya, D. Drezin, V. Bezdelkin, V. Stassevich, *Peculiarities of technology, physical properties and applications of new piezoelectric material langasite  $(La_3Ga_5SiO_{14})$* , in: Frequency Control Symposium, 1993. 47th., Proceedings of the 1993 IEEE International, 1993, 339–347.
- [13] S. Ganschow, C. Cavalloni, P. Reiche, R. Uecker, *Growth of  $La_3Ga_5SiO_{14}$ : A modern material for high-temperature piezoelectric application*, Proc. SPIE **55** (1995) 2373.
- [14] A. Gotalskaja, D. Dresin, S. Schegolkova, N. Saveleva, V. Bezdelkin, G. Cherpoukhina, *Langasite crystal quality improvement aimed at high-Q resonator fabrication*, in: Frequency Control Symposium, 1995. 49th., Proceedings of the 1995 IEEE International, 1995, 657–666.
- [15] K. Shimamura, H. Takeda, T. Koho, T. Fukuda, *Growth and characterization of lanthanum gallium silicate  $La_3Ga_5SiO_{14}$  single crystals for piezoelectric applications*, Journal of Crystal Growth **163** (1996) 388–392.
- [16] T. Fukuda, P. Takeda, K. Shimamura, H. Kawanaka, M. Kumatoriya, S. Murakami, J. Sato, M. Sato, *Growth of new langasite single crystals for piezoelectric applications*, in: Applications of Ferroelectrics, 1998. ISAF 98. Proceedings of the Eleventh IEEE International Symposium on, 1998, 315–319.

- 
- [17] B. Chai, J. Lefaucheur, Y. Ji, H. Qiu, *Growth and evaluation of large size LGS ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ), LGN ( $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ ) and LGT ( $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$ ) single crystals*, in: Frequency Control Symposium, 1998. Proceedings of the 1998 IEEE International, 1998, 748–760.
- [18] S. Uda, S. Q. Wang, N. Konishi, H. Inaba, J. Hareda, *Growth habits of 3 and 4-inch langasite single crystals*, Journal of Crystal Growth **237–239** (2002) 707–713.
- [19] Z. Wang, D. Yuan, L. Pan, X. Cheng, Y. Lv, X. Wang, S. Guo, X. Duan, J. Wang, D. Xu, M. Lv, *Crystal growth and thermal and optical properties of  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  single crystals*, Appl. Phys. A **77** (2003) 683–685.
- [20] M. F. Dubovik, K. A. Katrunov, T. I. Korshikova, *The nature of Langasite Crystal's Coloration*, in: IEEE International Frequency Control Symposium, 1995, 638–641.
- [21] G. M. Kuz'micheva, V. B. Rybakov, E. N. Domoroshchina, A. B. Dubovskii, *X-ray Diffraction Study of an Inhomogeneous Langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) Crystal*, Inorganic Materials **38** (10) (2002) 1040–1047.
- [22] E. Chilla, C. M. Flannery, H.-J. Fröhlich, U. Straube, *Elastic properties of langasite-type crystals determined by bulk and surface acoustic waves*, J. Appl. Phys. **90** (12) (2001) 6084–6091.
- [23] S. Q. Wang, S. Uda, *Phase relations around langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) in the system  $\text{La}_2\text{O}_3$ – $\text{Ga}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  in air*, Journal of Crystal Growth **250** (2003) 463–470.
- [24] S. Uda, X. Huang, S. Koh, *Transformation of the incongruent-melting state to the congruent-melting state via an external electric field for the growth of langasite*, Journal of Crystal Growth **281** (2005) 481–491.
- [25] M. Kumatoriya, H. Sato, J. Nakanishi, T. Fujii, M. Kadota, Y. Sakabe, *Crystal growth and electromechanical properties of Al substituted langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Al}_x\text{SiO}_{14}$ )*, Journal of Crystal Growth **229** (2001) 289–293.

- [26] Z. Wang, D. Yuan, A. Wei, H. Qi, X. Shi, G. Zhang, D. Xu, M. Lü, *Growth and optical activity of  $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  single crystal*, Appl. Phys. A **78** (2004) 561–563.
- [27] Y. H. Kang, I. H. Jung, K. Joo, K. B. Shim, K. H. Auh, *Crystal growth and the piezoelectric property of the  $\text{Ca}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  compound*, J. Ceram. Proc. Res. **2** (2001) 170–173.
- [28] Z. Wang, D. Yuan, Z. Cheng, X. Duan, H. Sun, X. Shi, X. Wei, Y. Lü, D. Xu, M. Lü, L. Pan, *Growth of a new ordered langasite structure compound  $\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  single crystal*, Journal of Crystal Growth **253** (2003) 398–403.
- [29] R. B. Heimann, M. Hengst, M. Rossberg, J. Bohm, *Growth and optical activity of strontium tantalum gallium silicon oxide ( $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ , STGS)*, Phys. Stat. Sol. **198** (2003) 415–419.
- [30] D. Puccio, D. C. Malocha, M. M. C. Chou, *Investigations of STGS, SNGS, CTGS, & CNGS Materials for Use In SAW Applications*, in: Frequency Control Symposium and PDA Exhibition, Proceedings of the 2003 IEEE International, 2003, 627–630.
- [31] B. A. Maksimov, S. S. Kazantsev, V. N. Molchanov, I. A. Verin, B. V. Mill, *Crystal Structure and Microtwinning of Monoclinic  $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$  Crystals of the Langasite Family*, Crystallography Reports **49** (2004) 662–667.
- [32] R. B. Heimann, M. Hengst, M. Rossberg, J. Bohm, *Giant optical rotation in piezoelectric crystals with calcium gallium germanate structure*, Phys. Stat. Sol. (A) **195** (2003) 468–474.
- [33] H. Seh, *Langasite Bulk Acoustic Wave Resonant Sensor for High Temperature Applications*, Dissertation, MIT (2004).
- [34] F. Kröger, *The Chemistry of Imperfect Crystals*, Amsterdam: North Holland, 1964.

- 
- [35] H. Takeda, S. Okamura, T. Shiosaki, *Chemical etching of lanthanum gallium silicate  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  single crystals*, Journal of Materials Science Letters **21** (2002) 1117–1119.
- [36] C. N. Cochran, L. M. Foster, *Vapor Pressure of Gallium, Stability of Gallium Suboxide Vapor, and Equilibria of Some Reactions Producing Gallium Suboxide Vapor*, Journal of the Electrochemical Society **109** (1962) 144–148.
- [37] M. Zinkevich, F. Aldinger, *Thermodynamic Assessment of the Gallium–Oxygen System*, J. Am. Ceram. Soc. **87** (2004) 683–691.
- [38] R. H. Doremus, *Diffusion of Reactive Molecules in Solids and Melts*, John Wiley & Sons, 2002.
- [39] N. Kuzuu, Y. Kokubo, T. Nishimura, I. Serizawa, L. Zeng, K. Fujii, M. Yamaguchi, K. Saito, A. J. Ikushima, *Structural change of OH-free fused quartz tube by blowing with hydrogen–oxygen flame*, Journal of Non-Crystalline Solids **333** (2004) 115–123.
- [40] S. Suzuki, S. Nakashima, *In-situ IR measurements of OH species in quartz at high temperatures*, Phys. Chem. Minerals **26** (1999) 217–225.
- [41] V. Lou, R. Sato, M. Tomozawa, *Hydrogen Diffusion in Fused Silica at High Temperatures*, Journal of Non-Crystalline Solids **315** (2003) 13–19.
- [42] F. Shimojo, K. Hoshino, H. Okazaki, *Effects of doped acceptor ions on proton diffusion in perovskite oxides: a first-principles molecular-dynamics simulation*, J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 285–294.
- [43] R. Glöckner, A. Neiman, Y. Larring, T. Norby, *Protons in  $\text{Sr}_3(\text{Sr}_{1+x}\text{Nb}_{2-x})\text{O}_{9-3x/2}$  perovskite*, Solid State Ionics **125** (1999) 369–376.
- [44] T. Norby, *Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects*, Solid State Ionics **125** (1999) 1–11.
- [45] H. Seh, H. Tuller, H. Fritze, *Langasite for high-temperature acoustic wave gas sensors*, Sensors & Actuators B **93** (2003) 169–174.

- [46] D. R. Lide (Ed.), *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC Press, 1997.
- [47] I. Animitsa, T. Norby, S. Marion, R. Glöckner, A. Neiman, *Incorporation of water in strontium tantalates with perovskite-related structure*, Solid State Ionics **145** (2001) 357–364.
- [48] I. E. Animitsa, A. Y. Neiman, A. R. Sharafutdinov, M. G. Kazakova, *Strontium Tantalates with a Perovskite Structure: Their Conductivity and High-Temperature Interaction with Water*, Russian Journal of Electrochemistry **37** (2001) 305–312.
- [49] W. P. Mason, *Physical Acoustics, Principles and Methods*, Band 1A, Academic Press, 1964.
- [50] T. Ikeda, *Fundamentals of piezoelectricity*, Oxford University Press, 1990.
- [51] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices*, Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [52] *IEEE Standard on Piezoelectricity*, IEEE, 1987.
- [53] S. Sherrit, B. K. Mukherjee, *The Use of Complex Material Constants to Model the Dynamic Response of Piezoelectric Materials*, in: IEEE Ultrasonics Symposium, 1998, 633–640.
- [54] J. G. Smits, *Influence of Moving Domain Walls and Jumping Lattice Defects on Complex Material Coefficients of Piezoelectrics*, IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics **SU-23** (1976) 168–174.
- [55] J. Schreuer, J. Rupp, C. Thybaut, J. Stade, *Temperature dependence of elastic, piezoelectric and dielectric properties of  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  and  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ : An application of resonant ultrasound spectroscopy*, IEEE Ultrasonics Symposium, 2002.
- [56] J. Schreuer, *Elastic and Piezoelectric Properties of  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  and  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ : An Application of Resonant Ultrasound Spectroscopy*, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control **49** (2002) 1474–1479.



- 
- [57] E. P. Papadakis, *Ultrasonic phase velocity by the pulse-echo-overlap method incorporating diffraction phase corrections*, J. Acoust. Soc. Am. **42** (1967) 1045–1051.
- [58] C. Behling, *The non-gravimetric response of thickness shear mode resonators for sensor applications*, Dissertation, Otto–von–Guericke University Magdeburg (1999).
- [59] *IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Determination of the Elastic, Piezoelectric, and Dielectric Constants — The Electromechanical Coupling Factor*, IEEE, 1958.
- [60] R. Bechmann, *Contour Modes of Square Plates excited Piezoelectrically and Determination of Elastic and Piezoelectric Coefficients*, Proc. Phys. Soc. (London) **B64** (1951) 323–337.
- [61] A. D. Le Claire, *The analysis of grain boundary diffusion measurement*, Brit. J. Appl. Phys. **14** (1963) 351.
- [62] P. Fielitz, G. Borchardt, M. Schmücker, H. Schneider, *How to measure volume diffusivities and grain boundary diffusivities of oxygen in polycrystalline oxides*, Solid State Ionics **160** (2003) 75–83.
- [63] J. P. Biersack, S. Berg, C. Nender, *T-DYN Monte Carlo simulations applied to ion assisted thin film processes*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **59** (1991) 21–27.
- [64] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in Pascal*, Cambridge University Press, 1994.
- [65] H.-U. Günzler, H. und Gremlich, *IR-Spektroskopie: eine Einführung*, Wiley-VCH, 2003.
- [66] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Oxford University Press, 1975, 44–68.
- [67] K. Schulgasser, *Relationship between single-crystal and polycrystal electrical conductivity*, J. Appl. Phys. **47** (1976) 1880–1886.

- [68] K. Schulgasser, *Bounds on the conductivity of statistically isotropic polycrystals*, J. Phys. C: Solid State Phys. **10** (1977) 407–417.
- [69] S. L. Firebaugh, K. F. Jensen, M. A. Schmidt, *Investigation of High-Temperature Degradation of Platinum Thin Films with an In Situ Resistance Measurement Apparatus*, Journal of Microelectromechanical Systems **7** (1998) 128–135.
- [70] A. Caneiro, M. Bonnat, J. Fouletier, *Measurement and regulation of oxygen content in selected gases using solid electrolyte cells. IV. Accurate preparation of  $\text{CO}_2$ – $\text{CO}$  and  $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{H}_2$  mixtures*, J. Appl. Electrochemistry **11** (1981) 83–90.
- [71] J. Fouletier, E. Siebert, A. Caneiro, *Accurate Monitoring of Low Oxygen Activity in Gases with Conventional Oxygen Gauges and Pumps*, Advances in Ceramics **12** (1984) 618–628.
- [72] J. Fouletier, E. Mantel, M. Kleitz, *Performance characteristics of conventional oxygen gauges*, Solid State Ionics **6** (1982) 1–13.
- [73] M. Ehsasi, M. Matloch, O. Frank, J. H. Block, K. Christmann, F. S. Rys, W. Hirschwald, *Steady and nonsteady rates of reaction in heterogeneously catalyzed reaction: Oxidation of CO on platinum, experiments and simulations*, J. Chem. Phys. **91** (1989) 4949–4960.
- [74] J. L. Gland, E. B. Kollin, *Carbon monoxide oxidation on the Pt(111) surface: Temperature programmed reaction of coadsorbed atomic oxygen and carbon monoxide*, J. Chem. Phys. **78** (1983) 963–974.
- [75] P. Holtappels, L. G. J. de Haart, U. Stimming, I. C. Vinke, M. Mogensen, *Reaction of  $\text{CO}/\text{CO}_2$  gas mixtures on Ni–YSZ cermet electrodes*, J. Appl. Electrochem. **29** (1999) 561–568.
- [76] H. Fritze, M. Schulz, H. Seh, H. L. Tuller, *Sensor Application Related Defect Chemistry and Electrochemical Properties of Langasite*, Solid State Ionics **177** (2006) 2313–2316.
- [77] *Powder diffraction file, data sets 1-48 plus 70-85*, International Centre for Diffraction Data, ISSN 1084-3116, 1998.

- 
- [78] G. Sauerbrey, *The use of quartz crystal oscillators for weighing thin layers and for microweighing*, Z. Phys. **155** (1959) 206–222.
- [79] H. Fritze, O. Schneider, H. Seh, H. L. Tuller, G. Borchardt, *High temperature bulk acoustic wave properties of langasite*, Phys. Chem. Chem. Phys. **5** (2003) 5207–5214.
- [80] J. Philibert, *Atom movements diffusion and mass transport in solids*, Les Éditions de Physique, 1991.
- [81] J. A. Kosinski, R. A. Pastore, Jr., E. Bigler, M. Pereira da Cunha, D. C. Malocha, J. Detaint, *A Review of Langasite Material Constants from BAW and SAW Data: Toward and Improved Data Set*, in: IEEE International Frequency Control Symposium, 2001, 278–286.
- [82] M. Schulz, H. Fritze, U. Straube, *Determination of Material Parameters of Langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) at Elevated Temperatures*, 345th Wilhelm and Else Heraeus Seminar: Acoustic Wave Based Sensors: Fundamentals, Concepts, New Applications, 2005.



## Danksagung

Bei Herrn Dr. Holger Fritze möchte ich mich für die Betreuung der Doktorarbeit bedanken. Ohne seine Ideen und Anregungen wäre diese Arbeit nicht in dieser Form entstanden. Er gab mir auch die Gelegenheit, meine Ergebnisse auf diversen internationalen Tagungen zu präsentieren.

Herrn Prof. Dr. Günter Borchardt danke ich für die Übernahme der Berichterstattung und für die vielen fruchtbaren Ideen.

Herrn Prof. Dr. Klaus Jacobs danke ich für die gute Kooperation im Rahmen meines Projektes und für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Besonders danken möchte ich meinen Kollegen für eine sehr gute Atmosphäre, die konstruktive Zusammenarbeit und die hilfreichen Diskussionen.

Für die Durchführung der  $^{71}\text{Ga}$ -Implantation, möchte ich mich bei Herrn Dr. Horst Baumann und Herrn Dipl.-Phys. Mario Rudolphi vom Institut für Kernphysik der Johann Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt am Main bedanken.

Ein besonderes Dankeschön gilt Herrn Eberhard Ebeling für die mechanische Bearbeitung der Proben.

Der größte Dank steht meiner Familie zu, insbesondere meiner Frau Anna, die mir auch in den schwierigsten Zeiten den Rücken freigehalten hat.

Die finanzielle Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (FR 1301/3-1,2) ermöglichte die Anfertigung dieser Arbeit.



## Lebenslauf

Michał Schulz

Geburtstag	15. Februar 1979
Geburtsort	Żary, Polen
Staatsangehörigkeit	polnisch
Familienstand	verheiratet
1986 – 1994	Grundschule in Żagań, Polen
1994 – 1998	Gymnasium in Żagań, Polen
05/1998	Abitur
10/1998 – 05/2002	Studium der Chemie an der Adam Mickiewicz Universität in Poznań, Polen
10/1999 – 05/2002	Individueller Studienvorgang – Studium der Chemie und Informatik Diplomarbeit am Institut für Chemie mit dem Thema: <i>Zastosowanie method elektrochemicznych w badaniach związków makrocyklicznych</i> – „Die Verwendung der elektrochemischen Verfahren bei der Untersuchung der makrozyklischen Verbindungen“
16. Mai 2002	Diplom in Chemie
09/2000 – 02/2001	Mitarbeiter der Forschungsgruppe MADIREL ( <i>Matériaux Divisés Revêtements Electrocéramiques</i> ) (unter Betreuung von Prof. P. Knauth) der Université de Provence in Marseille, Frankreich.
1.07.2002 – 31.03.2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.-Ing. G. Borchardt am Institut für Metallurgie der TU Clausthal unter Betreuung von Dr.-Ing. H. Fritze
seit 1. April 2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Dr.-Ing. H. Fritze an der Hochschule Harz